

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift

(10) DE 43 39 862 A 1

(51) Int. Cl.⁵:
G 02 F 1/01

C 08 F 20/10
C 08 F 8/00
C 08 G 18/83
C 08 G 63/91
C 08 G 64/42
C 08 G 65/32
C 08 G 65/48
C 08 G 69/48
C 08 G 77/38
// C09K 19/38,9/02,
G02F 1/17,1/19

DE 43 39 862 A 1

(21) Aktenzeichen: P 43 39 862.6
 (22) Anm. Idetag: 23. 11. 93
 (43) Offenlegungstag: 6. 10. 94

(30) Innere Priorität: (22) (33) (31)

30.03.93 DE 43 10 368.5

(71) Anmelder:

Agfa-Gevaert AG, 51373 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:

Stumpe, Joachim, Dr.-Chem., 10405 Berlin, DE;
 Läsker, Lutz, Dr.-Chem., 10437 Berlin, DE; Fischer,
 Thomas, 10317 Berlin, DE; Ruhmann, Ralf,
 Dr.-Chem., 12619 Berlin, DE; Shibaev, Valery,
 Dr.-Chem., Moskau/Moskva, RU; Kostromin, Sergei,
 Dr.-Chem., Moskau/Moskva, RU; Ivanoff, Sergei,
 Dr.-Chem., Moskau/Moskva, RU; Claussen, Uwe,
 Dr.-Chem., 51379 Leverkusen, DE

(54) Flächenhafte Gebilde aus Seitengruppenpolymeren

(57) Flächenhafte Gebilde aus einem Polymer mit einer Hauptkette und von der Hauptkette abzweigende Seitengruppen (Seitengruppenpolymer) das folgende Strukturmerkmale (1) bis (3) aufweist:
 (1) das Seitengruppenpolymer enthält wenigstens eine photoinduzierbar konfigurationsveränderliche Seitengruppe;
 (2) das Seitengruppenpolymer enthält wenigstens eine von (1) verschiedene permanent formanisotrope Seitengruppe mit hoher Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit;
 (3) das Seitengruppenpolymer enthält zwischen Hauptkette und den Seitengruppen (1) und (2) flexible Abstandsgruppen;
 wobei das flächenhafte Gebilde im Glaszustand der Seitengruppenpolymeren vor Bestrahlung optisch isotrop, transparent, nicht streuend und amorph und nach Bestrahlung transparent und durch eine im Glaszustand reversible lichtinduzierte Ausrichtung der Seitengruppen (1) und (2) langzeitstabil doppelbrechend und dichroitisch ist, lassen sich durch Einwirkung von Licht in ihren optischen Eigenschaften gezielt modifizieren.

DE 43 39 862 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 94 408 040/564

29/41

Beschreibung

Die Erfindung betrifft flächenhafte Gebilde bestehend aus Seitengruppenpolymeren, die wenigstens eine photoinduzierbar konfigurationsveränderliche (1) und eine permanent formanisotrope, von (1) verschiedene Seitengruppe (2) enthalten, die über flexible Abstandsgruppen mit der Polymerhauptkette verbunden sind. Vor der Bestrahlung sind die erfindungsgemäßen flächenhaften Gebilde im Glaszustand der Polymeren optisch isotrop, amorph, transparent und nicht-lichtstreuend. Durch die Bestrahlung der flächenhaften Gebilde im Glaszustand der Polymeren wird photochemisch eine Ausrichtung der Seitengruppen bewirkt, wodurch die flächenhaften Gebilde doppelbrechend und dichroitisch werden ohne ihre Transparenz zu verlieren. Die lichtinduzierte optische Anisotropie kann thermisch oder durch erneute Bestrahlung reversibel modifiziert oder aufgehoben werden.

Die Gebilde eignen sich, optische Informationen reversibel zu speichern und passive oder optisch schaltbare Komponenten herzustellen.

Aus der Literatur sind verschiedene Polymere mit photochromen Gruppen bekannt, deren optische Eigenschaften wie Absorption, Emission, Reflexion, Doppelbrechung oder Streuung mittels lichtinduzierter physikalischer und/oder chemischer Prozesse reversibel verändert werden. Eine interessante und neuartige Methode, die optischen Eigenschaften von Polymeren reversibel zu ändern, besteht in der lichtinduzierten Variation des Ordnungsgrades, der Orientierungsrichtung und der Orientierungsverteilung oder der Morphologie der Polymerfilme durch verschiedene Prozesse. Die lichtinduzierte Änderung der Ordnung in den Polymerfilmen dient zu Speicherung der Information.

So beschreiben Eich und Wendorff (Makromol. Chem., Rapid Commun. (1987) 8, 467) azobenzolhaltige flüssigkristalline Polymere. Diese bilden flüssigkristalline Domänen, in denen durch die Einwirkung des Lichtes nur die Gruppen umorientiert werden, die zuvor eine Isomerisierungsreaktion durchlaufen haben (Anderle, Birenheide, Wendorff, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 44, 11–22 (1991)). Der Speichereffekt beruht auf der Störung des geordneten Zustands der Monodomäne durch die Umorientierung der photochromen Seitengruppen in einer ansonsten starren Matrix.

In jüngster Zeit sind darüber hinaus flüssigkristalline Polymere bekannt geworden, bei denen die photochemische Umorientierung der photochromen Gruppen eine kooperative Umorientierung auch nichtphotochromer Gruppen bewirkt, so daß die optische Achse der Monodomänen gedreht wird. (Ivanov, Yakovlev, Kostromin, Shibaev, Läsker, Stumpe, Kreysig, Makromol. Chem., Rapid Commun. 12, 709–715 (1991)).

Der gravierende Anwendungs Nachteil der flüssigkristallinen Systeme besteht darin, daß ihre Verwendung generell eine perfekte, makroskopisch einheitliche Orientierung durch externe Felder und/oder Oberflächeneffekte zu einer Monodomäne voraussetzt.

Die Orientierung flüssigkristalliner Polymere durch elektrische und magnetische Felder sowie durch mechanische Kräfte und Oberflächeneffekte sind einerseits zwar eingeführte Methoden, andererseits jedoch technologisch außerordentlich aufwendig, so daß eine breite Anwendung derartiger Flächengebilde flüssigkristalliner Polymere bisher nicht möglich ist.

Ferner wurde gefunden, daß sich prinzipiell in einem amorphen System eine Doppelbrechung induzieren läßt (Anderle, Birenheide, Eich, Wendorff, Makromol. Chem., Rapid, Comm. (1989) 10, 477ff und EP 335 302). Allerdings ist der Effekt um Größenordnungen kleiner als der aus einer flüssig-kristallinen Monodomäne erhaltene und aus diesem Grund technisch nicht nutzbar.

Weiterhin ist bekannt (Natansohn, Rochon, Gosselin, Xie, Macromolecules 25, 2268–2273 (1992)), daß bestimmte Homopolymere bei der Bestrahlung mit Licht anisotrope Eigenschaften ausbilden können.

Ein derartiges System ist strukturell invariant, nicht langzeitstabil und in seinen Eigenschaften in weiten Grenzen festgelegt. Ein besonderer Vorteil der copolymeren Systeme gegenüber den einheitlichen Polymeren ist gerade ihre strukturelle Flexibilität, die die Anpassung der Eigenschaften an den jeweiligen Anwendungszweck unter Beibehaltung der informationsspeichernden Eigenschaften erlaubt.

Für die technische Verwertbarkeit photoadressierbarer Schichten wäre es von ganz erheblichem Vorteil, ein System zu haben, das sich einerseits wie ein optisch isotroper, amorpher, homogener Film handhaben läßt und andererseits über die überragenden dichroitischen und doppelbrechenden Eigenschaften eines flüssigkristallinen Polymerfilms verfügt, verbunden mit einer gewissen Bandbreite der Strukturvariation der Copolymeren, um die übrigen Eigenschaften des Materials den jeweiligen technischen Erfordernissen anpassen zu können.

Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung eines Systems, das einerseits ein optisch isotropes flächenhaftes Gebilde liefert, der andererseits durch Einwirkung von Licht in einem Maße dichroitisch und doppelbrechend wird, wie dies von sehr guten flüssig-kristallinen Systemen bekannt ist.

Diese Aufgabe wird durch Seitengruppenco- und -terpolymere gelöst, die photochrome Seitengruppen und permanent formanisotrope Seitengruppen mit hoher Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit aufweisen, die im Gegensatz zu bisher bekannten photochromen flüssigkristallinen Polymeren und beschriebenen Lösungsvarianten technologisch variabel und leicht in optisch isotrope, transparente, nicht-lichtstreuende, amorphe flächenhafte Gebilde überführt werden können.

Da die Seitengruppenpolymeren über eine Reihe von Strukturmerkmalen verfügen, Polymerhauptkette, unterschiedliche Seitengruppen, Abstandsgruppen zwischen der Hauptkette und den Seitengruppen, Endgruppen der Seitengruppen, und die Strukturelemente sich gegenseitig beeinflussen, kann keine feste Regel angegeben werden, bei welchen Strukturmerkmalen mit absoluter Sicherheit amorphe Flächengebilde entstehen. Für den Fachmann stehen aber eine Reihe von Möglichkeiten zur Verfügung, entweder durch geeignete Kombination von Strukturelementen die kinetische Unterdrückung der spontanen Ausbildung flüssigkristalliner Ordnungszustände zu ermöglichen, oder aber amorphe Polymere mit den Strukturelementen 1 und 2 herzustellen, die aus thermodynamischen Gründen keine flüssigkristallinen Ordnungszustände ausbilden, weil sie bestimmte Struk-

turelemente enthalten, die die Ordnungstendenz stören und für die weiter unten noch Beispiele angegeben werden.

Das Auffinden und gezielte Herstellen solcher amorphen Systeme ist nach einigen orientierenden Versuchen unter Berücksichtigung der im folgenden angegebenen Lehre mit ausreichender Sicherheit auf Erfolg leicht möglich.

Gegenstand der Erfindung sind daher flächenhafte Gebilde aus einem Polymer mit einer Hauptkette und von der Hauptkette abzweigenden Seitengruppen (Seitengruppenpolymer) das folgende Strukturmerkmale (1) bis (3) aufweist:

- (1) das Seitengruppenpolymer enthält wenigstens eine photoinduzierbar konfigurationsveränderliche Seitengruppe; 10
- (2) das Seitengruppenpolymer enthält wenigstens eine von (1) verschiedene permanent formanisotrope Seitengruppe mit hoher Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit;
- (3) das Seitengruppenpolymer enthält zwischen Hauptkette und den Seitengruppen (1) und (2) flexible Abstandsgruppen; 15

dadurch gekennzeichnet, daß das flächenhafte Gebilde im Glaszustand der Seitengruppenpolymeren vor Bestrahlung optisch isotrop, transparent, nicht streuend und amorph und nach Bestrahlung transparent und durch einen im Glaszustand reversible lichtinduzierte Ausrichtung der Seitengruppen (1) und (2) langzeitstabil doppelbrechend und dichroitisch ist.

Photoinduzierbar konfigurationsveränderliche Gruppen sind z. B. Gruppen, die Doppelbindungen enthalten, deren cis- und trans-Konfiguration durch die Einwirkung von Licht ineinander überführbar sind. Diese Gruppen können zusätzlich eine hohe molekulare Formanisotropie aufweisen, die jedoch nicht permanent ist.

Permanent formanisotrope Gruppen sind z. B. Gruppen, die eine starre, stäbchenförmige Molekülgestalt (engl.: rod-like) haben, z. B. Bisphenylgruppen, Benzoësäureanilidgruppen oder Benzoësäurephenylestergruppen.

Thermodynamisch wird die Ausbildung flüssig-kristalliner Ordnungszustände dadurch unmöglich, daß das flächenhafte Gebilde aus Polymeren ein oder mehrere Strukturmerkmale (4) aus den Gruppen (a) bis (g) aufweist:

- (a) es werden wenigstens zwei Arten von Abstandsgruppen (3) unterschiedlicher Länge eingebaut; 30
- (b) wenigstens ein Teil der Abstandsgruppen (3) weist Heteroatome auf;
- (c) wenigstens ein Teil der Abstandsgruppen (3) weist Verzweigungen auf;
- (d) wenigstens ein Teil der Seitengruppen (1) oder (2) weist Verzweigungen auf;
- (e) wenigstens ein Teil der Seitengruppen (1) oder (2) endet in verzweigten Endgruppen;
- (f) wenigstens ein Teil der Monomerbausteine des Seitengruppenpolymers bildet keine flüssig-kristallinen Phasen aus;
- (g) das Seitengruppenpolymer enthält eine weitere Seitengruppe (5), die keine permanente Formanisotropie aufweist.

Die Polymere sind insbesondere dadurch gekennzeichnet, daß sie die Strukturelemente 1 und 2 mit hoher molekularer Formanisotropie und hoher Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit enthalten, daß jedoch die aus der Formanisotropie und anderen zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Seitengruppen resultierende Tendenz der Ausbildung flüssigkristalliner Ordnungszustände durch die Strukturmerkmale a—g wirksam unterdrückt.

Die beanspruchten flächenhaften Gebilde verbinden damit die guten optischen Eigenschaften amorpher Filme und deren im Vergleich zu flüssigkristallinen Monodomänenfilmen signifikant vereinfachte technologische Herstellung mit hohen Werten der lichtinduzierten optischen Anisotropie, wie sie bisher nur in Monodomänen flüssigkristalliner Polymere bekannt waren.

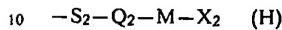
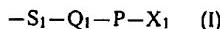
Kinetisch kann die Ausbildung flüssigkristalliner Ordnungszustände in den beanspruchten flächenhaften Gebilden flüssigkristalliner Polymere dadurch unterdrückt werden,

- daß durch die Strukturelemente a—g die Ordnungstendenz der Polymere weitestgehend abgebaut wird und die Polymere nur noch geringe Phasenübergangsenthalpien aufweisen ($\Delta H < 0,8 \text{ J/g}$), oder
- daß durch sehr starke zwischenmolekulare Wechselwirkungen der Seitengruppen 1 und 2, in den Beispielen bei den Polymere mit Wasserstoffbrückenbildung und CT-Wechselwirkungen realisiert, die Ausbildung einer lichtstreuenden Polydomänenstruktur unterdrückt wird, oder
- daß durch eine hohe Viskosität der isotropen Polymerfilme oberhalb des Klärpunktes, in den Beispielen durch Polymere mit kurzen Spacern oder steifen Polymerhauptketten realisiert, ebenfalls die Ausbildung der lichtstreuenden flüssigkristallinen Polydomänenstruktur unterdrückt wird,
- die Polymere durch rasches Abkühlen aus der isotropen Schmelze in den Glaszustand zu optisch isotropen, homogenen, nicht lichtstreuenden Filmen eingefroren werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Hauptkette des Seitengruppenpolymers von Monomeren, die die Seitengruppe (1) über Abstandsgruppe (3) tragen, von Monomeren, die die Seitengruppe (2) über Abstandsgruppen (3) tragen und gegebenenfalls weiteren Monomeren gebildet, wobei insbesondere der Anteil der Monomere, die die Seitengruppe (1) aufweisen, 10 bis 80 Mol-%, der Anteil der Monomere, die die Seitengruppe (2) aufweisen, 20 bis 90 Mol-% und der Anteil der weiteren Monomere 0 bis 50

Mol-% betragen.

Das flächenhafte Gebilde der Erfindung besteht bevorzugt aus einem Seitengruppenpolymer, bei dem die Hauptkette ein Poly-(meth)acrylat, ein Polysiloxan, ein Poly- α -Oxiran, ein Polyether, ein Polyamid, ein Polyurethan, ein Polyester oder ein Polycarbonat ist, die Seitengruppe (1) einschließlich der flexiblen Abstandsgruppe (3) der Formel (I) und die Seitengruppe (2) einschließlich der flexiblen Abstandsgruppe (3) der Formel (II) entsprechen:



worin

S_1, S_2 eine abstandshaltende Gruppe,
 Q_1, Q_2 $-O-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CO-NR_1-$, $-NR_1-CO-$ oder $-NR_1-$,

15 P eine photoinduzierbar konfigurationsveränderliche Gruppe,
M eine von P verschiedene, permanent formanisotrope Gruppe,
X₁, X₂ ein endständiger Substituent und
R₁ Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl bedeuten.

Bevorzugt ist ein flächenhaftes Gebilde, bei dem

20 S₁, S₂ eine gegebenenfalls durch $-O-$, $-NH-$ oder $-Si(R_5)_2-$ unterbrochene Gruppe $-(CH_2)_n-$,
n 2 bis 14,
P $-Ar(N=N-Ar)_m-$, $-ArN=CR_2-Ar-$, $-Ar-CR_2=N-Ar-$, $-Ar-CR_2=CR_3-COOR_4-$, $-AR-$
 $(CH=CH-Ar)_m$, $-ArCR_2=CR_3-Ar$, $-Ar-CR_2=CR_3-COR_4$ oder $-Ar-CR_2=CR_3-Cyclohexyl$,
R₂, R₃, R₄ H, C₁–C₄-Alkyl, CN, OR₂, COOR₄, Halogen, NO₂ oder N(R₅),

25 R₅ H oder C₁–C₄-Alkyl,
Ar ein gegebenenfalls substituiertes aromatisches Ringsystem mit 5 oder 6 Ringgliedern,
m 1 oder 2,
M ein Derivat des Cholesterols oder des Cholestans oder eine der Gruppen $-Ar-Ar-$, $-Ar-Y-Ar-$,
 $Ar-Y-Alk-$, $-Alk-Y-Ar-$, $-Alk-Ar-$ oder $-Ar-Alk-$,
30 Y $-CO-O-$, $-OCO-$, $-CONH-$, $-NHCO-$, $-N=CH-$, $-CH=N-$, $-N-NO-$, $-C(R_5)_2-$,
 $-C(R_5)_2-C(R_5)_2-$, $-O-$ oder $-NR_1-$,
Alk eine geradkettige, verzweigte oder cyclische, gegebenenfalls substituierte, gegebenenfalls olefinisch ungesättigte aliphatische Gruppe mit 1 bis 14 C-Atomen,
X₁, X₂ Wasserstoff, CN, Alk, Y–Alk, Aryl, Y–Ar, $-N(Alk)_2$, Halogen oder NO₂ bedeuten,
35 insbesondere ein solches, bei dem die Hauptkette ein Poly(meth)acrylat ist,
P $-Ar-(N=N-Ar)_m-$, $-Ar-CR_2=CR_3-Ar-$ oder $-Ar-CR_2=CR_3-COOR_4$,
M einen Rest des Biphenyls, eines Benzoesäureanilids oder eines Benzoesäurephenylesters,
X₁, X₂ H, CN, C₁–C₈-Alkyl, C₁–C₈-Alkoxy, C₅–C₇-Cycloalkoxy, Phenyl, Phenoxy, C₁–C₄-Di-alkylamino oder Nitro bedeuten.

40 Das Seitengruppenpolymer hat bevorzugt eine Glastemperatur T_g von $\geq 40^\circ C$.

Die einzelnen Strukturelemente der Polymere sind an sich bekannt. Um die gewünschten Eigenschaftskombinationen zu erhalten, muß die konkrete molekulare Struktur der einzelnen Polymerbausteine in Relation zu den anderen im Polymer enthaltenen Strukturelementen stehen. Die konkrete Struktur einzelner Polymerbausteine ist daher in weiten Grenzen variabel. Die Eigenschaften dieser Polymerfilme, deren Eigenschaften maßgeblich 45 durch schwache zwischenmolekulare Wechselwirkungen bestimmt werden, lassen sich nicht durch die Summierung der Eigenschaften der einzelnen molekularen Bausteine vorhersagen.

Entscheidend für die erforderliche Lösung ist die planvolle und zweckbestimmte Kombination der einzelnen Strukturelemente in den Polymeren, um die beanspruchten optisch isotropen flächenhaften Gebilde zu erhalten. In den beanspruchten flächenhaften Gebilden sind die Strukturelemente mit hoher Formanisotropie und hoher 50 Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit die Voraussetzung für hohe Werte der optischen Anisotropie. Durch die Struktur der Polymere werden die zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Strukturelemente (1) und (2) so eingestellt, daß die Ausbildung flüssigkristalliner Ordnungszustände unterdrückt wird und optisch isotrope, transparente nichtstreuende Filme hergestellt werden können. Andererseits sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen dennoch stark genug, daß bei Bestrahlung mit polarisiertem Licht, völlig überraschend 55 und nicht vorhersehbar, ein photochemisch induzierter, kooperativer, gerichteter Umorientierungsprozeß der photochromen und der nichtphotochromen Seitengruppen bewirkt wird. Ebenso wird dadurch die Glastemperatur der Polymeren bestimmt, die ein Einfrieren der Ordnungszustände unterhalb T_g gestattet.

Die erfindungsgemäß beanspruchten optisch isotropen flächenhaften Gebilde werden somit aus Seitengruppenpolymeren gebildet, deren morphologische, dynamische, photochemische und optische Eigenschaften durch 60 die Kombination der Strukturelemente und die Einstellung der zwischen diesen bestehenden zwischenmolekularen Wechselwirkungen eine effiziente und langzeitstabile Induktion und Modifizierung optischer Anisotropie in amorphen flächenhaften Gebilden gestatten und an sich gegenläufige Eigenschaften kombinieren.

Bevorzugt treten zwischen den Seitengruppen (1) und (2) schwache Wechselwirkungskräfte auf; die ausreichen, daß die photoinduzierte Konformationsänderung der Seitengruppe (1) eine gleichgerichtete Umorientierung der Seitengruppe (2) bewirkt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß in den beanspruchten optisch isotropen amorphen flächenhaften Gebilden dieser photochromen Polymere extrem hohe Werte der optischen Anisotropie induziert werden konnten ($\Delta n = 0,01$ bis 0,2). Die Werte sind denen vergleichbar, die in Monodomänen flüssigkristalliner

Polymere erhalten wurden oder sogar größer als diese. Sie sind signifikant größer im Vergleich zu amorphen Polymeren ohne diese Strukturelemente.

Durch den Einfluß von aktinischem Licht werden in den flächenhaften Gebilden Ordnungszustände generiert und modifiziert und damit die optischen Eigenschaften der flächenhaften Gebilde moduliert.

Als Licht wird vorzugsweise linear oder circular polarisiertes Licht verwendet, dessen Wellenlänge im Bereich der Absorptionsbande der photoinduzierbar konfigurationsveränderlichen Seitengruppen (1) liegt.

Die Herstellung der Seitengruppenpolymere und ihre Polymerisation werden nach literaturbekannten Verfahren durchgeführt (DD 2 76 297, DE 38 08 430, Makromolekulare Chemie 187, 1327 – 1334 (1984), SU 887 574, Europ. Polym. 18, 561 (1982) und Liq. Cryst. 2, 195 (1987)).

Die Herstellung perfekter makroskopisch einheitlicher Filme gelingt, ohne daß aufwendige Orientierungsverfahren unter Nutzung externer Felder und/oder von Oberflächeneffekten notwendig sind. Sie lassen sich durch Spincoating, Tauchen, Gießen oder andere technologisch leicht beherrschbare Beschichtungsverfahren auf Unterlagen aufbringen, durch Pressen oder Einfließen zwischen zwei transparente Platten bringen oder einfach als freistehenden Film durch Gießen oder Extrudieren präparieren. Solche Filme lassen sich durch schlagartiges Abkühlen, d. h. durch eine Abkühlungsrate von > 100 K/min, oder durch rasches Abziehen des Lösungsmittels auch aus flüssig-kristallinen Polymeren herstellen, die Strukturelemente im erfindungsgemäßen Sinne enthalten.

Die Schichtdicke liegt vorzugsweise zwischen 0,1 µm und 1 mm, besonders zwischen 0,5 und 100 µm.

Die lichtinduzierte Orientierung der Seitengruppen bzw. das Einschreiben von Information erfolgt durch Bestrahlung mit für die photoinduzierbar konfigurationsveränderliche Gruppe geeignetem aktinischem Licht. Dies führt zu einer winkelabhängigen Photoselektion, die eine Umorientierung der photochromen Gruppen und – durch einen kooperativen Effekt – eine kontinuierliche, gleichgerichtete Umorientierung der permanent formanisotropen Seitengruppen bis maximal senkrecht zum elektrischen Vektor des Anregungslichtes bewirkt.

Bei Einstrahlung von polarisiertem Licht in der Flächennormalen eines Films erhält man eine Vorzugsorientierung in der Filmebene, die im Falle von linear polarisiertem Licht im gesamten Film einheitlich ist, während bei Verwendung von circular polarisiertem Licht die Vorzugsrichtung entsprechend dem elektrischen Vektor des Anregungslichtes entlang der Flächennormalen periodisch moduliert wird. Bestrahlung mit unpolarisiertem Licht erzeugt eine Vorzugsorientierung senkrecht zur Filmebene.

Die Lichtexposition erfolgt flächig oder lokal mit linear oder circular polarisiertem, kohärenten oder nicht kohärenten, mono- oder polychromatischen Licht, dessen Wellenlänge im Absorptionsbereich der photoinduzierbar konfigurationsveränderlichen Seitengruppen liegt.

Die Information wird mit einem Laser punktförmig oder mit einem Laser oder eine Lampe flächig unstrukturiert oder unter Verwendung einer Maske bei einer Intensität von 0,1 bis 5.000 mW/cm² in einer Zeit zwischen 0,1 und 6000 sec. eingeschrieben.

Der Umorientierungsprozeß ist außerordentlich wirksam. Die erzielbare Doppelbrechungsänderung bei T < T_g liegt vorzugsweise zwischen $\Delta n = 0,05$ bis 0,20.

Die hohen Werte der photochemisch induzierten Doppelbrechung und des photochemisch induzierten Dichroismus resultieren aus der molekularen Struktur der Seitengruppen, dem kooperativen Mechanismus der lichtinduzierten Orientierung zu einem Zustand gleicher makroskopischer Orientierung der photochromen und nichtphotochromen, aber permanent formanisotropen Seitengruppen sowie der Überwindung von Grenzen des Umorientierungsprozesses, wie sie in flüssigkristallinen Monodomänen bestehen, da die zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte des flüssigkristallinen Guest-Host-Systems die primär vorhandene Ordnung des geordneten Gebildes stabilisieren.

Die Vorzugsorientierung ist frei wählbar, sie hängt allein von der Wahl der Richtung des elektrischen Vektors des Anregungslichtes in Bezug auf den Polymerkörper ab. Das Ausmaß der Orientierung ist bei konstanter Temperatur und Wellenlänge allein von der eingestrahlten Energie abhängig, die entweder über die Zeit oder die Leistung der Lichtquelle variiert werden kann. Es sind somit die Orientierung, die Doppelbrechung und der Dichroismus frei wählbare Parameter, die sich unter gleichbleibenden Randbedingungen bei wiederholtem Einschreiben und Löschen exakt reproduzieren lassen. Die photochemisch induzierte optische Anisotropie bleibt nach dem Abschalten der Lichtquelle bei Temperaturen unterhalb der Glastemperatur des Polymeren langzeitstabil erhalten.

Die Effekte sind temperaturabhängig. Beim Vergleich der Effekte in verschiedenen Polymeren dient deren Glastemperatur T_g als Bezugspunkt. Die Größe der maximal induzierbaren optischen Anisotropie steigt bei Temperaturerhöhung zunächst an. Bei amorphen Polymeren sinkt sie im Bereich der Glastemperatur drastisch ab. Im Falle der amorph eingefrorenen flüssig-kristallinen Polymeren steigt sie auch oberhalb von T_g weiter mit der Temperatur, um schließlich in der Nähe des Klärpunkts ganz zu verschwinden. Dagegen sind die eingeschriebenen Informationen – unabhängig bei welcher Temperatur sie erzeugt wurden – und bei Lagerung der Polymerfilme bei Temperaturen T < T_g über Jahre stabil.

In den erfindungsgemäßen Polymeren kann eine reproduzierbare, definierte, kontinuierlich durchstimmbare, langzeitstabile Doppelbrechung erzeugt werden. Sie läßt sich in Transmission oder Reflexion im polarisierten Licht als definierter Kontrast darstellen. Bei Verwendung von Polymeren, deren Seitengruppen dichroitische Eigenschaften haben, läßt sich entsprechend ein Dichroismus der Absorption oder der Emission reproduzierbar, definiert, kontinuierlich durchstimmbare und langzeitstabil erzeugen. Durch einheitliche Bestrahlungsbedingungen wird im gesamten Polymerfilm eine einheitliche Orientierung erzeugt. Bei lokaler Variation der Bestrahlungsbedingungen wie Energiedosis und Polarisationsrichtung wird ein hinsichtlich der Vorzugsorientierung der Seitengruppen strukturierter Film erzeugt, was zu Pixeln mit unterschiedlicher optischer Anisotropie führt.

Die erzeugten Orientierungen lassen sich durch Erwärmen der Polymeren über die Glastemperatur oder, falls sie thermotrope Mesophasen ausbilden, über den Klärpunkt ganz oder teilweise löschen. Die benötigte Energie kann thermisch oder mit einer geeigneten Lichtquelle zugeführt werden.

Die Vorzugsrichtung in der Orientierungsverteilung des optisch anisotropen Films kann auch durch Belichten mit unpolarisiertem aktinischem Licht wieder rückgängig gemacht und die optische Isotropie entlang der Flächennormalen wieder hergestellt werden. Erneute Bestrahlung mit der gleichen Quelle, jedoch veränderter Lage, des elektrischen Vektors in Bezug auf den Polymerfilm führt zu einer Modifizierung der Richtung und Größe der optischen Anisotropie. Auf diese Weise kann zwischen verschiedenen Zuständen bezüglich der Richtung und Größe der optischen Anisotropie wiederholt geschaltet werden.

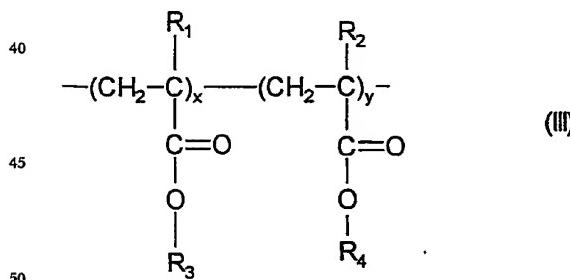
Auf der Grundlage dieser Effekte steht mit den erfindungsgemäßen Polymeren ein Medium für die reversible, optische Datenspeicherung zur Verfügung. Wie bei der Herstellung der Filme entfallen auch nach dem Löschen der Information alle Maßnahmen zur Wiederherstellung der Monodomäne.

Die erfindungsgemäßen Polymere lassen sich zur digitalen oder analogen Datenspeicherung im weitesten Sinne, beispielsweise zur optischen Signalverarbeitung, zur Fourier-Transformation und -Faltung oder in der kohärenten optischen Korrelationstechnik, verwenden. Die laterale Auflösung wird durch die Wellenlänge des Ausleselichts begrenzt. Sie erlaubt eine Pixelgröße bis zu 0,5 mm. Der maximale Kontrast beträgt 1 : 200. Somit lassen sich in einem Pixel bis zu 100 Graustufen reproduzierbar einschreiben, wodurch die Speicherdichte bei digitaler Speicherung erhöht wird.

Diese Eigenschaft macht die erfindungsgemäßen Polymere zur Verarbeitung von Bildern und zur Informationsverarbeitung mittels Hologrammen besonders geeignet, deren Reproduktion durch Ausleuchten mit einer Referenzwelle erfolgen kann. Analog läßt sich das Interferenzmuster zweier phasengleicher monochromatischer kohärenter Lichtquellen speichern und durch den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Vektor des Lichts und der damit verbundenen Vorzugsrichtung im Speichermedium eine höhere Speicherdichte erzeugen. Entsprechend lassen sich dreidimensionale holographische Bilder speichern. Das Auslesen erfolgt durch Beleuchtung des Hologramms mit monochromatischem, kohärentem Licht. Bei der analogen Speicherung können Werte der Grauskala kontinuierlich und ortsauflöst eingestellt werden. Das Auslesen analog gespeicherter Information geschieht im polarisierten Licht, wobei man je nach Stellung der Polarisatoren das positive oder das negative Bild hervorholen kann. Hierbei kann einerseits der durch die Phasenverschiebung von ordentlichem und außerordentlichem Strahl erzeugte Kontrast des Films zwischen zwei Polarisatoren genutzt werden, wobei die Ebenen des Polarisators vorteilhaft einen Winkel von 45° zur Polarisationsebene des Einschreiblichts bilden und die Polarisationsebene des Analysators entweder senkrecht oder parallel zu der des Polarisators steht. Eine andere Möglichkeit besteht in der Detektion des durch induzierte Doppelbrechung verursachten Ablenkwinkels des Leselichts.

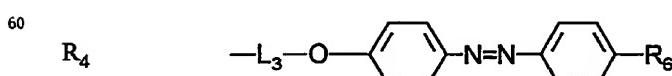
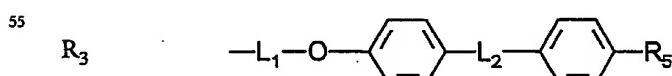
Die erfindungsgemäßen Polymeren lassen sich als optische Komponenten verwenden, die passiv oder optisch schaltbar sein können. So kann die hohe lichtinduzierte optische Anisotropie zur Modulierung der Intensität und/oder des Polarisationszustandes von Licht benutzt werden. Entsprechend kann man aus einem Polyinerfilm durch holographische Strukturierung Komponenten herstellen, die Abbildungseigenschaften haben, die mit Linsen oder Gittern vergleichbar sind.

Besonders bevorzugte Seitengruppenpolymere entsprechend der Formel (III)



worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander H oder CH₃,



65 L₁ und L₃ unabhängig voneinander eine gegebenenfalls durch 1 bis 3 O-Atome unterbrochene Alkylengruppe mit 2 bis 14 C-Atomen

L₂ eine direkte Bindung, —CO—NH—, —NH—CO—, —CO—O— oder —O—CO—

R₅ und R₆ unabhängig voneinander einen Substituenten, insbesondere H, CN, C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₆-Alkoxy,

Di-C₁—C₄-alkylamino, Halogen oder Nitro und
x und y 0,1 bis 0,9 bedeuten,
wobei x + y = 1 und
die Monomerbausteine im Seitengruppenpolymer statistisch verteilt sind.

5

Beispiele

A. Synthese der polymerisationsfähigen Monomeren

Beispiel 1

10

4-Cyano-4'-(2-hydroxy-ethyloxy)-biphenyl

In einer Glasampulle werden nacheinander 3,0 g KOH, 10 g NC—C₆H₄—C₆H₄—OH und 6,15 g ClCH₂CH₂—OH in 50 ml Methanol gelöst. Die Ampulle wird mit Argon gefüllt, abgeschmolzen und 50 h bei 115°C gehalten. Nach Öffnung der Ampulle wird das Reaktionsgemisch in einem Scheidetrichter mit der 5-fachen Menge CHCl₃ versetzt und mit Wasser ausgeschüttet. Nach dem Abtrennen wird die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet.

15

Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Produkt chromatographisch gereinigt und danach einmal aus Benzol umkristallisiert.

20

Ausbeute: 10,4 g (85% der Theorie)

F.: 150°C

K: 122°C N: 126°C I.

In diesem wie in den folgenden Beispielen haben die benutzten Abkürzungen folgende Bedeutungen:

25

F: Schmelzpunkt

K: Kristallin

G: Glanzzustand

N: Nematiche Phase

S: Smektische Phase

I: Isotrope Schmelze

30

Angaben in Klammern bezeichnen monotope Phasen.

Analog wird 4-(6-Hydroxy-hexyloxy)-4'-cyanoazobenzol hergestellt.

Ausbeute: 9,4 g (58,5% der Theorie)

F.: 150°C.

35

Beispiel 2

4-Cyano-4'-(6-hydroxy-hexyloxy)-biphenyl

Ein Gemisch aus 25 ml Ethylmethylketon, 10 g HO—C₆H₄—C₆H₄—CN, 7,1 g K₂CO₃ und 13,9 g HO—(CH₂)₆—Br wird unter Rühren am Rückfluß erhitzt bis zur vollständigen Umsetzung (Kontrolle durch Dünnschicht-Chromatographie). Dann wird der Niederschlag abfiltriert, das Lösungsmittel vollständig entfernt, das Produkt chromatographisch gereinigt und einmal aus Benzol umkristallisiert.

40

Ausbeute: 13,4 g (81% der Theorie)

K: 97°C S: 112°C I.

45

Analog wird 4-(2-Hydroxy-ethyloxy)-4'-cyanoazobenzol hergestellt.

Ausbeute: 1,5 g (36% der Theorie)

F.: 184°C.

50

Beispiel 3

4-Cyano-4'-(2-acryloyloxy-ethyloxy)-biphenyl

Zu 2,8 g NC—C₆H₄—C₆H₄—O—(CH₂)₂—OH in einem Gemisch aus 40 ml absolutem Benzol und 1,95 ml trockenem Triethylamin wird langsam unter Feuchtigkeitsausschluß bei Röhren und Erhitzen (60 bis 70°C) eine Lösung aus 1,4 ml ClOC—CH=CH₂ in 2 ml absolutem Benzol zugesetzt. Nach 2 h Röhren bei 60 bis 70°C verdünnt man das Reaktionsgemisch mit 200 ml CHCl₃, wäscht mit Wasser, trocknet mit MgSO₄ und dampft das Lösungsmittel ab. Das Produkt wird zweimal aus Methanol umkristallisiert.

55

Ausbeute: 2,67 g (78% der Theorie)

F.: 97,2°C.

60

Analog wird 4-Cyano-4'-(2-methacryloyloxy-ethyloxy)-biphenyl hergestellt.

Ausbeute: 1,4 g (69% der Theorie)

F.: 86 bis 88°C

65

Analog wird 4-(2-Acryloyloxy-ethyloxy)-4'-cyanoazobenzol hergestellt.

Ausbeute: 0,67 g

F.: 133,7°C.

65

Analog wird 4-(2-Methacryloyloxy-ethyloxy)-4'-cyanoazobenzol hergestellt.

Ausbeute: 0,78 g (89% der Theorie)

F.: 139,5°C.

Analog wird 4-Cyano-4'-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl hergestellt.
 Ausbeute: 3,2 g (86,4% der Theorie)
 K 87,5°C (N 80°C) I.

5

Beispiel 4

 β -[4-(4'-Cyano)diphenyloxy]ethyl- β '-chlor-ethylether

- 10 Das Produkt wird aus NC—C₆H₄—C₆H₄—OH und ClCH₂CH₂—O—CH₂CH₂—Cl analog Beispiel 1 hergestellt.
 Ausbeute: 7,8 g (50,5% der Theorie)
 F.: 58 bis 61°C.
 Analog wird 4-(β '-Chlorethyloxy-ethyl- β -oxy)-4'-cyanoazobenzol hergestellt.
- 15 Ausbeute: 4,6 g (42% der Theorie)
 F.: 95 bis 96°C.

Beispiel 5

4-(β '-Methacryloyloxy-ethyloxy-ethyl- β -oxy)-4'-cyanoazobenzol

- Zu einer Lösung von 2 g Cl—CH₂CH₂—O—CH₂CH₂—O—C₆H₄—N=N—C₆H₄—CN in 10 ml trockenem Hexamethylphosphorsäuretriamid wird 1,49 g (0,012 mol) trockenes Pulver von H₂C=C(CH₃)COOK unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß zugesetzt. Nach 1 h Röhren bei Raumtemperatur und 1 h bei 70°C wird das Reaktionsgemisch in einem Scheidetrichter mit der 5-fachen Menge CHCl₃ versetzt und mit Wasser ausgeschüttet. Nach dem Abtrennen wird die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Produkt zweimal aus Methanol umkristallisiert.
 Ausbeute: 1,9 g (84% der Theorie)
 F.: 74,0°C.
 Analog wird 4-(β '-Acryloyloxy-ethyloxy-ethyl- β -oxy)-4'-cyanoazobenzol hergestellt.
 Ausbeute: 1,63 g (74% der Theorie)
 F.: 113,5°C.
 Analog wird β [4-(4'-Cyanodiphenyl)oxy]-ethyl- β '-methacryloyloxy-ethyl-ether hergestellt.
 Ausbeute: 6,63 g (76% der Theorie)
 F.: 64°C.
 Analog wird β [4-(4'-Cyanodiphenyl)oxyl-ethyl- β '-acryloyloxy-ethyl-ether hergestellt.
 Ausbeute: 0,88 g (71% der Theorie)
 F.: 62°C.

40

Beispiel 6

4-(6-Methacryloyloxyhexyloxy)-benzoësäure-4-n-methoxyanilid

- 55,4 g Methacrylsäure, 15 g 4-(6-Hydroxyhexyloxy)-benzoësäure, 2,25 g Hydrochinon, 2,25 g p-Toluolsulfonsäure und 150 ml Chloroform wurden unter Verwendung eines Wasserabscheiders 18 Stunden am Rückfluß gekocht und anschließend mit 1,66 g Natriumacetat-trihydrat in 5 ml Wasser versetzt. Chloroform und nicht umgesetzte Methacrylsäure wurden im Rotationsverdampfer abgezogen. Das Reaktionsprodukt wurde in 750 ml Chloroform aufgenommen und filtriert. Nach dem Waschen des Reaktionsproduktes mit 100 ml Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Filtern wurde bei -18°C ein kristallines Produkt erhalten, das filtriert, mit Toluol gewaschen und aus Toluol umkristallisiert wurde. Nach Trocknung wurden 15 g 4-(6-Methacryloyloxyhexyloxy)benzoësäure erhalten (F.: 92°C).
 Diese wurden in 30 ml Thionylchlorid gelöst, mit einigen Tropfen N,N-Dimethylformamid und etwas 2,4-Di-tert.-butylphenol versetzt und durch zweistündiges Röhren in das Säurechlorid überführt. Nach Abziehen des überschüssigen Thionylchlorids wurde das Produkt in 25 ml Chloroform aufgenommen und bei 0 bis 5°C zu einer gerührten Lösung von 1,85 g p-Anisidin und 3 ml Triethylamin in 50 ml Chloroform getropft. Es wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Lösung wurde mehrfach mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und dann das Lösungsmittel abdestilliert. Das Reaktionsprodukt wurde aus Isopropanol umkristallisiert.
 Ausbeute: 4,4 g (69% der Theorie)
 F.: 134 bis 135°C.
 Analog wird 4-(6-Methacryloyloxyhexyloxy)-benzoësäure-4-n-pentoxyanilid hergestellt.
 Ausbeute: 4,4 g (71% der Theorie)
 F.: 132 bis 133°C.

65

Beispiel 7

4-(6-Methacryloyloxyhexyloxy)-benzoësäure-4-cyanoanilid

12 g 4-(6-Methacryloyloxyhexyloxy)benzoësäure wurden analog zu Beispiel 6 in das Säurechlorid überführt. Diese wurde in 100 ml Benzol aufgenommen und bei Raumtemperatur unter Röhren zu einer Lösung von 4,6 g 4-Amino-benzonitril in 12,5 ml Pyridin und 125 ml Benzol getropft. Es wurde weitere 3 Stunden gerührt und das Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und aus Toluolen und Methanol umkristallisiert.
Ausbeute: 10,7 g (67,3% der Theorie)
F.: 132 bis 133°C.

5

Beispiel 8

4-(6-Methacryloyloxyhexyloxy)-benzoësäure-4-n-butoxyphenylester

10

6,1 g 4-(6-Methacryloyloxyhexyloxy)benzoësäure wurden analog Beispiel 6 in das Säurechlorid überführt. Dieses wurde in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran (THF) aufgenommen und bei 0 bis 5°C zu einer gerührten Lösung von 3,3 g Hydrochinonmonobutylether in 100 ml THF und 4 ml Triethylamin getropft. Es wurde drei Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid abfiltriert. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 50 ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und dann das Lösungsmittel abdestilliert. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie und durch Umkristallisieren aus n-Hexan gereinigt.
Ausbeute: 6,3 g (66,7% der Theorie)
F.: 57 bis 58°C.

15

20

Beispiel 9

4-(2-Methacryloyloxyethyloxy)-azobenzol

25

Eine Mischung aus 0,4 mol 1,2-Dibromethan, 0,2 mol Kaliumcarbonat, 0,004 mol 4-Hydroxyazobenzol, einer Spur Kaliumiodid und 200 ml Aceton wurde durch Röhren 6 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert.
Ausbeute: 8,3 g (68% der Theorie)
F.: 79 bis 85°C.

30

Eine Mischung aus 11,4 g dieses Produkts und 0,075 mol Kalium-methacrylat wurde in 100 ml N,N-Dimethylformamid (DMF) zehn Stunden bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser verdünnt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und an der Luft getrocknet. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte durch Säulenchromatographie und durch Umkristallisieren aus tert.-Butanol.
Ausbeute: 8,1 g (70%)
F.: 65 bis 67°C.

35

40

B. Copolymerisation und Polymercharakterisierung

Beispiel 10

Eine Lösung von 0,247 g 4-Cyano-4'-(2-methacryloyloxyethyloxy)-diphenyl und 0,076 g 4-(β'-Methacryloyloxy-ethyloxy-ethyl-β-oxy)-4'-cyanoazobenzol in 2,9 ml absolutem Benzol wurden nach gründlichem Spülen der Reaktionsgefäße und -mischungen mit Stickstoff durch Zusatz von 0,0064 g Azoisobuttersäurenitril (AIBN) als Polymerisationsinitiator bei 70°C zur Polymerisation gebracht. Die Reaktionszeit betrug 45 Stunden. Das Reaktionsprodukt wurde mit Ethanol ausgefällt, abfiltriert und in 1,2-Dichlorethan gelöst. Das aus der erneut filtrierten Lösung erhaltene Polymer wurde aus Ethanol umgefällt und im Vakuum bei 120°C getrocknet und entgast. Die Ausbeute betrug 95% der Theorie.

45

50

In analoger Weise wurden durch Copolymerisation Polymere der Formel (IV) erhalten. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 1.

55

60

65

Tabelle 1

Nr.	x	y	m	n	R ¹	Tg (°C)	Phase	Tc (°C)
1	0,6	0,4	2	2	H	85	LC	106,2
2	0,6	0,4	2	6	H	67	LC	108,1
3	0,6	0,4	2	2	CH ₃	107	LC	127,7
4	0,6	0,4	2	6	CH ₃	93	LC	118,8

20 Tg ist die Glastemperatur, Tc die Klärtemperatur.
 LC innerhalb der Spalte "Phase" bedeutet, daß das entsprechende Polymer unterhalb Tc flüssig-kristalline Phasen ausbildet.
 Polymere der Formel (V) wurden in analoger Weise erhalten. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2.

Tabelle 2

Nr.	x	y	n	R ¹	Tg (°C)	Phase	Tc (°C)
5	0,6	0,4	2	CH ₃	86	amorph	--
6	0,8	0,2	6	CH ₃	68	amorph	--
7	0,9	0,1	6	CH ₃	66	amorph	--
8	0,6	0,4	6	CH ₃	62	LC	86

40 Polymere der Formel (VI) wurden in analoger Weise erhalten. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3

Nr.	x	y	m	R ¹	Tg (°C)	Phase	Tc (°C)	M _w (10g/mol)
9	0,8	0,2	2	CH ₃	101	amorph	--	2,12
10	0,6	0,4	2	CH ₃	88	amorph	--	1,94
11	0,4	0,6	2	CH ₃	77	amorph	--	1,67
12	0,2	0,8	2	CH ₃	67	LC	89,7	1,64
13	0,4	0,6	6	CH ₃	57	LC	102,4	--
14	0,8	0,2	2	H	77	LC	91,3	2,20
15	0,6	0,4	2	H	70	LC	87,2	--
16	0,4	0,6	2	H	60	LC	78,1	--
17	0,2	0,8	6	H	54	LC	83,1	--
18	0,4	0,6	6	H	43	LC	97,0	--

Beispiel 11

Eine Lösung von 1,134 g 4-(6-Methacryloyloxyhexyloxy)-benzoësäure-4-n-methoxyanilid und 0,776 g 4-(2-Methacryloyloxyethoxy)-azobenzol in 19 ml DMF wurde nach gründlichem Spülen der Reaktionsgefäß und -mischungen mit Stickstoff durch Zusatz von 0,0164 g AIBN als Polymerisationsinitiator bei 70°C zur Polymerisation gebracht. Die Reaktionszeit betrug 24 Stunden. Das Reaktionsprodukt wurde mit 500 ml Ethanol ausgefällt, abfiltriert und in 20 ml DMF gelöst. Das aus der erneut filtrierten Lösung erhaltenen Polymer wurde aus Ethanol umgefällt und im Vakuum bei 120°C getrocknet und entgast. Die Ausbeute betrug 1,34 g (70% der Theorie).

In analoger Weise wurden Polymere der Formel (VII) erhalten. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 5.

5

10

Tabelle 5

Nr.	x	y	R ²	Tg (°C)	Phase	Tc (°C)	M _w (10 ⁴ g/mol)	M _w /M _n
19	0,7	0,3	OC ₅ H ₁₁	75	LC	102	9,4	2,95
20	0,5	0,5	OC ₅ H ₁₁	81	amorph	--	8,7	2,80
21	0,76	0,24	CN	97	amorph	--	183,7*	17,30*

15

20

25

*Aufgrund von Aggregationen sind die unter den angegebenen Meßbedingungen erhaltenen Werte erhöht.

30

In analoger Weise wurden Polymere der Formel (VIII) erhalten. Die Werte sind in Tabelle 6 angegeben.

Nr.	x	y	Tg (°C)	Phase	Tc (°C)
22	0,7	0,3	55	LC	89
23	0,6	0,4	59	LC	83
24	0,5	0,5	63	amorph	--
25	0,4	0,6	64	amorph	--

35

40

45

50

55

60

65

5

10

15

20

25

30

35

40

45

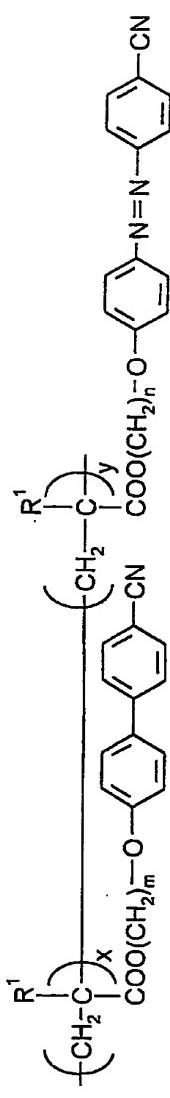
50

55

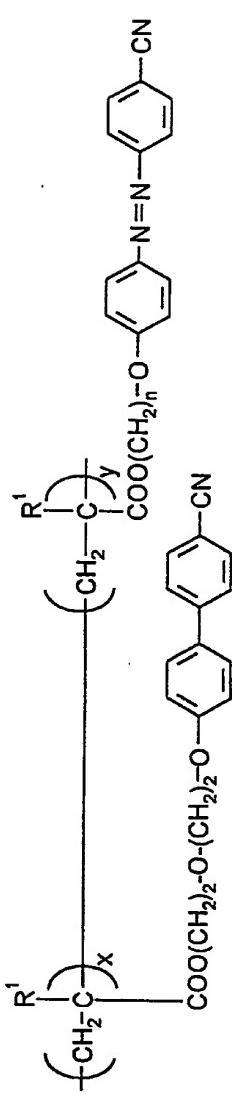
60

65

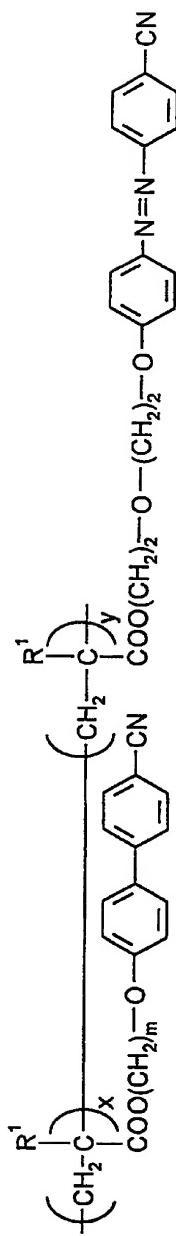
Formel (IV)

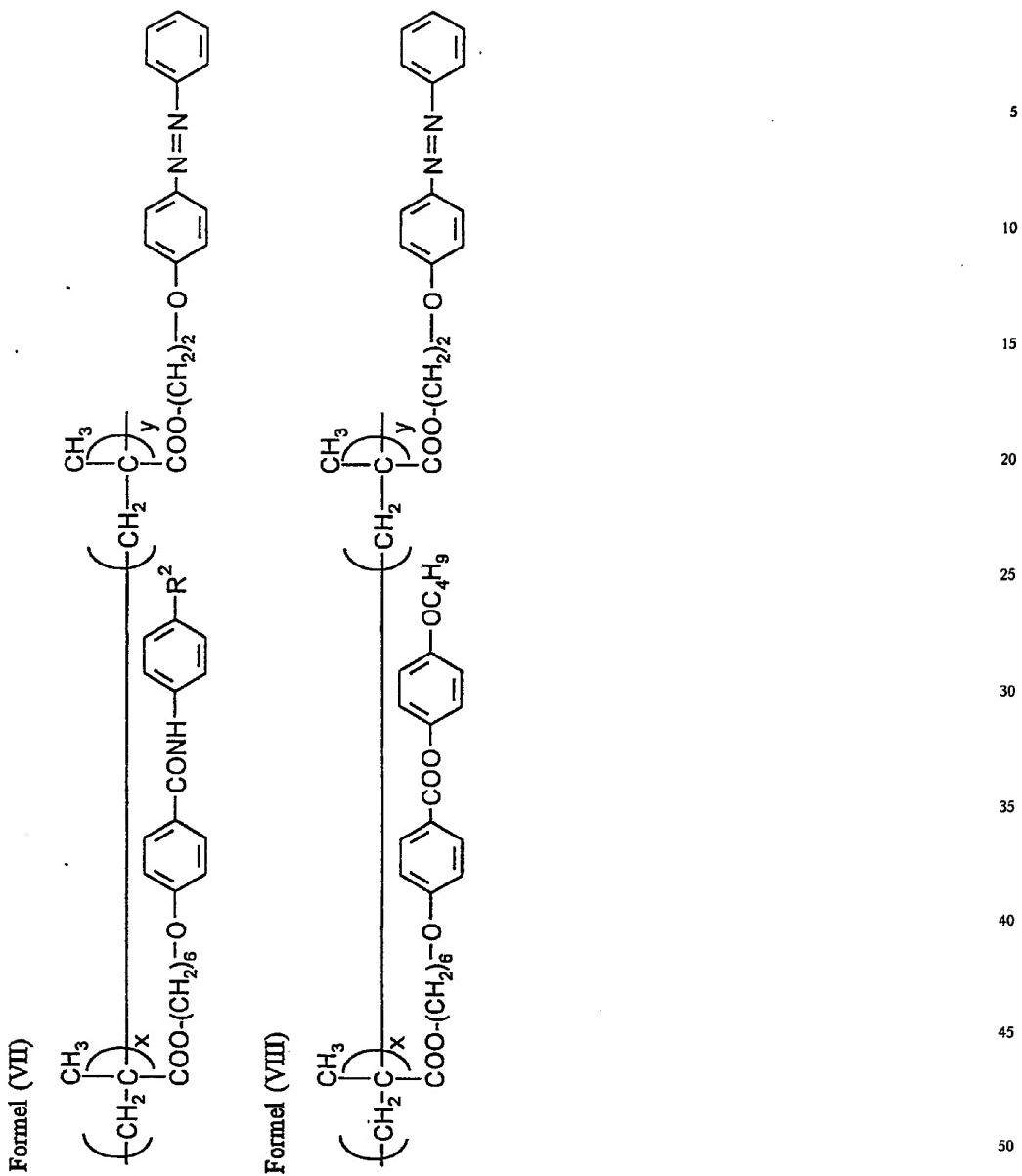


Formel (V)



Formel (VI)





Beispiel 12

Die Zusammensetzung der erhaltenen Copolymere wurde durch Elementaranalyse und UV/Vis-Spektroskopie ermittelt.

Die Zahlenmittel M_n und die Gewichtsmittel M_w der Molekulargewichte wurden durch GPC-Messungen bestimmt. Die angegebenen Zahlen sind Relativwerte bezogen auf einen unter gleichen Bedingungen gemessenen Polystyrolstandard. Die M_n -Werte wurden zusätzlich durch Membranosmometrie bestimmt.

Die Ermittlung der Phasenübergangstemperaturen bzw. der Ausschluß der Existenz thermotroper Mesophasen erfolgte durch polarisationsmikroskopische Untersuchungen und DSC-Messungen. Letztere wurden auch zur Bestimmung der Glastemperaturen herangezogen.

C) Präparation von amorphen Filmen

65

Beispiel 13

- Zwei Glasplatten wurden durch Polyimidfolie in einem Abstand von 15 µm gehalten und mit Hilfe von Epoxidharz fixiert.
- Eine Schmelze des amorphen Polymers 5 wurde durch die Wirkung von Kapillarkräften bei 150°C zwischen die Platten gebracht.
- 5 Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ein transparenter, optisch völlig klarer, blasenfreier, nicht-streuender und optisch in allen Raumrichtungen isotroper Film erhalten.
- Dieser amorphe Körper zeigte keine Doppelbrechung und wies unter dem Polarisationsmikroskop keine Domänenstruktur auf. Auch eine konoskopische Betrachtung zeigte, daß der Film optisch isotrop und somit amorph war.
- 10 Dieses Ergebnis wurde auch durch polarisierte UV-/Vis-Messungen und durch polarisierte IR-Messungen bestätigt. Der auf diese Weise ermittelte "Ordnungsgrad" des Polymeren betrug 0.
- In analoger Weise wurden Filme der Polymeren 6, 7, 9 bis 11, 20 und 21 mit den beschriebenen Eigenschaften erhalten.

15 Beispiel 14

- Eine Schmelze von Polymer 1 wurde durch die Wirkung von Kapillarkräften bei 150°C zwischen die wie in Beispiel 13 präparierten Platten gebracht.
- Nach dem schlagartigen Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ein transparenter, optisch völlig klarer, blasenfreier, nicht-streuender und optisch in allen Raumrichtungen isotroper Film erhalten.
- 20 Dieser amorphe Körper zeigte keine Doppelbrechung und wies unter dem Polarisationsmikroskop keine Domänenstruktur auf. Auch eine konoskopische Betrachtung zeigte, daß der Film optisch isotrop und somit amorph war.
- Dieses Ergebnis wurde auch durch polarisierte UV-/Vis-Messungen und durch polarisierte IR-Messungen bestätigt. Der auf diese Weise ermittelte "Ordnungsgrad" des Polymeren betrug 0.
- 25 In analoger Weise wurden Filme der Polymeren 2 bis 4, 8 und 12 bis 19 mit den beschriebenen Eigenschaften erhalten.

Beispiel 15

- 30 Amorphe Filme des Polymers 19 auf Kieselglas- und Siliziumträgern wurden durch Spincoating hergestellt. Eine Lösung von 4 Gew.-% des Polymers in THF wurden durch eine Fritte mit einer Porung von 10 µm filtriert.
- Die als Trägermaterial für die Filme verwendeten Kieselglasscheiben und Siliziumwafer wurden vor der 35 Beschichtung im Spincoater mit THF vorgespült.
- Die Lösungen des Polymeren wurden auf das ruhende Substrat aufgetragen, welches dann in Rotation versetzt wurde (5000 U/min; Zeit ca. 1 min).
- Die Filme wurden 10 h im Dunklen unter einem lösungsmittelfreien Gasstrom gelagert.
- Auf diese Weise wurden transparente, optisch völlig klare Filme erhalten, die unter dem Polarisationsmikroskop 40 keine Domänenstruktur oder Doppelbrechung aufwiesen. Konoskopische Untersuchungen zeigten, daß die Filme optisch isotrop und somit amorph waren. Polarisierte UV/Vis- (Glassubstrate) bzw. FTIR-Messungen (Si-Substrate) belegen diesen Befund. FTIR steht für Fourier-Transform Infrarot-Spektroskopie.
- Die Schichtstärken der Filme wurden mit einem Talystep-Gerät vermessen. Sie betrugen ca. 500 nm.
- 45 In analoger Weise wurden Filme der Polymeren 1 bis 19 und 20 bis 24 mit den beschriebenen Eigenschaften auf Kieselglas- und Siliziumträgern erhalten. Die Schichtstärken wurden im Bereich von 400 bis 1000 nm durch Wahl der Konzentration und der Rotationsgeschwindigkeit eingestellt.

Beispiel 16

- 50 Ein amorpher Film des Polymers 20 wurde aus einer 20 gew.-%igen filtrierten Lösung des Polymers in THF hergestellt.
- Ein Kieselglas-Substrat wurde mit dieser Lösung so beschichtet, daß es homogen und blasenfrei benetzt war. Anschließend wurde das Lösungsmittel langsam abgedunstet und die Platte für 10 h im Dunklen unter einem lösungsmittelfreien Gasstrom gelagert.
- 55 Die Schichtstärke betrug etwa 5 µm. Der Film war optisch klar und zeigte unter dem Polarisationsmikroskop keine Domänenstruktur oder Doppelbrechung. Die konoskopische Betrachtung zeigte, daß der Film optisch isotrop und somit amorph war. Polarisierte UV/Vis-Messungen belegen diesen Befund.

D) Wechselwirkung der amorphen Filme mit aktinischem Licht

- 60 Beispiel 17
- Das Polymere 19 wurde in einer wie im Beispiel 14 hergestellten Zelle mit dem linear polarisierten Licht eines Ar⁺-Lasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$, $P = 100 \text{ mW/cm}^2$) bestrahlt. Während der Bestrahlung wurden UV/Vis-Spektren mit parallel und senkrecht zur Polarisationsebene des Anregungslichtes polarisiertem Meßstrahl aufgenommen. Dabei wurde festgestellt, daß sich nach ca. 7 Sekunden ein konstantes Verhältnis von E- und Z-Isomeren der Azobenzolchromophoren einstellt, welches durch weitere Bestrahlung nicht mehr verändert wird (photostationäres Gleichgewicht). Der detektierte Dichroismus der dem E-Isomeren zuzuordnenden Bande ($r = A_{365 \text{ nm}}$;

/A 365 nm;) stieg während einer Bestrahlungszeit von 300 Sekunden kontinuierlich von $r = 1$ bis $r = 1,9$ an, wobei A365 nm; die Absorption in der Richtung senkrecht und A365 nm; die Absorption parallel zur Polarisationsebene des Ar⁺-Lasers bedeutet. Dies demonstriert, daß sich bei Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht eine kontinuierliche Umorientierung der photochromen Gruppen vollzieht, die zur Herausbildung einer Vorzugsorientierung in der Filmebene führt.

Ein qualitativ analoges Verhalten zeigen unter diesen Bedingungen alle anderen Polymeren.

5

Beispiel 18

Das Polymer 20 wurde in einer wie im Beispiel 13 hergestellten Zelle mit unpolarisiertem Licht eines Ar⁺-Lasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$, $P = 100 \text{ mW/cm}^2$) bestrahlt. Während der Bestrahlung wurden UV/Vis-Spektren mit in drei verschiedenen Richtungen (horizontal, vertikal und 45° zur Horizontalen) polarisierten Meßstrahlen aufgenommen. Im Bereich der dem E-Isomeren zuzuordnenden Bande war die Absorption jeweils unabhängig von der Polarisationsrichtung des Meßstrahls. Die Summe aller drei Absorbtionen nahm während einer Bestrahlungsduer von 300 Sekunden kontinuierlich ab. Dies demonstriert, daß sich bei Bestrahlung mit unpolarisiertem Licht eine kontinuierliche Umorientierung der photochromen Gruppen vollzieht, die zur Herausbildung einer Vorzugsorientierung senkrecht zur Filmebene führt.

10

15

Beispiel 19

Das Polymer 21 wurde in Form einer wie im Beispiel 15 hergestellten Schicht auf Si-Träger mit dem linear polarisierten Licht eines Ar⁺-Lasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$, $P = 100 \text{ mW/cm}^2$) bestrahlt. Während der Bestrahlung wurden FTIR-Spektren mit parallel und senkrecht zur Polarisationsebene des Anregungslichtes polarisiertem Meßstrahl aufgenommen. Der dabei detektierte Dichroismus der der CN-Steckschwingung der Cyanogruppe der formanisotropen Seitengruppe zuzuordnenden Bande stieg während einer Bestrahlungszeit von 300 Sekunden kontinuierlich von $r = 1$ bis $r = 1,9$ an, wobei die $r = A / A_0$ und A das Integral der CN-Bande mit parallel zum Anregungslicht polarisiertem Meßstrahl darstellt. Dies demonstriert, daß sich bei Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht durch einen kooperativen Effekt die photoinduzierte Bewegung der photochromen Gruppen eine kontinuierliche, gleichgerichtete Umorientierung der formanisotropen, nichtphotochromen Seitengruppen bis maximal senkrecht zur Polarisationsebene des Anregungslichtes bewirkt.

20

25

30

Ein qualitativ gleiches Verhalten konnte für alle anderen Polymeren gefunden werden.

Dieser kooperative Effekt in Kombination mit der spezifischen Struktur der Polymeren bewirkt die im Vergleich mit anderen amorphen Polymeren besonders hohen Werte der induzierbaren Doppelbrechung bis zu 0,11, die bisher nur infolge makroskopischer Umorientierungsprozesse durch externe Felder in Flüssigkristallen beobachtet wurden.

35

Beispiel 20

Nach Ausführungsbeispiel 13 hergestellte amorphe Filme der Polymeren 5 bis 7, 10, 11 und 20 bis 25 und nach Ausführungsbeispiel 14 hergestellte amorphe Filme der Polymeren 1 bis 4, 8 und 12 bis 19 wurden im Glaszustand mit dem aufgeweiteten ($d = 10 \text{ mm}$), linear polarisierten Lichtstrahl eines Ar⁺-Lasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$; $P = 200 \text{ mW/cm}^2$) bestrahlt.

40

Während der Bestrahlung wurde die Doppelbrechung in der Filmebene mit Hilfe eines He/Ne-Lasers ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$; $P = 0,5 \text{ mW/cm}^2$) gemessen. Dabei stieg diese von $\Delta n = 0$ (amorpher Film) kontinuierlich an und strebte einem Grenzwert Δn_{\max} zu. Die Größe des Grenzwertes und die dazu notwendige Bestrahlungszeit war abhängig von der Polymerstruktur, der Temperatur des Films, der Schichtdicke sowie der Bestrahlungsleistung.

45

In Tabelle 5 sind exemplarisch die Grenzwerte der erzielten Doppelbrechung und die ermittelten Zeitkonstanten für einige der durchgeföhrten Experimente zusammengestellt.

50

55

60

65

Tabelle 5

Polymer	$P(\text{W/cm}^2)$	$\vartheta (\text{°C})$	Δn_{\max}	$\tau (\text{s})^*$
1	200	20	0,065 +/- 0,005	40 +/- 3
2	200	20	0,053 +/- 0,002	66 +/- 3
3	200	20	0,066 +/- 0,002	50 +/- 2
4	200	20	0,052 +/- 0,002	150 +/- 20
5	200	20	0,047 +/- 0,004	30 +/- 3
6	200	20	0,039 +/- 0,001	210 +/- 10
7	200	20	0,033 +/- 0,002	1400 +/- 100
8	200	20	0,053 +/- 0,002	105 +/- 5
9	200	20	0,040 +/- 0,003	120 +/- 20
10	200	20	0,050 +/- 0,002	52 +/- 4
11	200	20	0,080 +/- 0,004	29 +/- 3
12	200	20	0,081 +/- 0,007	9 +/- 1
13	200	20	0,065 +/- 0,007	47 +/- 4
14	200	20	0,058 +/- 0,003	140 +/- 14
15	200	20	0,078 +/- 0,004	50 +/- 5
16	200	20	0,087 +/- 0,004	32 +/- 4
17	200	20	0,110 +/- 0,010	14 +/- 2
18	200	20	0,110 +/- 0,010	63 +/- 10
19	200	20	0,020 +/- 0,003	1280 +/- 100
19	200	50	0,040 +/- 0,004	240 +/- 20
20	200	20	0,025 +/- 0,002	550 +/- 50
20	200	50	0,040 +/- 0,005	240 +/- 20
21	200	20	0,025 +/- 0,002	320 +/- 30
21	200	50	0,040 +/- 0,005	150 +/- 10

* Die τ -Werte sind Konstanten, die sich bei einem Fit der Abhängigkeit der induzierten Doppelbrechung von der Bestrahlungszeit gemäß dem monoexponentiellen Ansatz $\Delta n(t) = \Delta n_{\max}^* (1 - e^{-(t/\tau)})$ ergeben.

Nach der Bestrahlung kam es zu einer schwachen Relaxation der Doppelbrechungswerte von Δn_{\max} auf Δn_{stab} , wobei stets

$$(\Delta n_{\max} - \Delta n_{\text{stab}})/\Delta n_{\max} < 0,05$$

galt, wenn $T_g - T > 10\text{K}$ war. Während dreijähriger Lagerung bei Temperaturen unterhalb von T_g blieben die Δn_{stab} -Werte konstant.

Durch mikroskopische Betrachtung konnte qualitativ gezeigt werden, daß die erzeugte Anisotropie über die gesamte bestrahlte Fläche konstant war.

Die konoskopische Betrachtung des bestrahlten Films zeigte, daß in der Filmebene eine optische Achse induziert wurde, die senkrecht zur Polarisationsebene des aktinischen Lichtes liegt.

Beispiel 21

Zehn nach Ausführungsbeispiel 13 hergestellte amorphe Filme des Polymers 20 wurden unter den im Beispiel 20 beschriebenen Bedingungen mit 10 verschiedenen Richtungen der Polarisationsebene bestrahlt. In jedem Falle wurde in den amorphen Filmen eine optische Achse induziert, die senkrecht zur Polarisationsebene des Anregungslichtes lag. Der in Bezug auf diese Achse induzierte Betrag der Doppelbrechung war bei ansonsten identischen Bestrahlungsbedingungen unabhängig von der Richtung der Polarisationsebene des Anregungslichtes. Dies demonstriert, daß die Richtung der Achsen der optischen Anisotropie durch die Wahl der Polarisations-

ebene des Anregungslichtes in Bezug auf den Polymerkörper beliebig einstellbar ist.

Beispiel 22

Ein wie im Beispiel 14 beschrieben präparierter 15 µm dicker Film des Polymers 19 wurde mit dem aufgeweiteten ($d = 10 \text{ mm}$), linear polarisierten Lichtstrahl eines Ar⁺-Lasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$; $P = 200 \text{ mW/cm}^2$) bestrahlt. Während der Bestrahlung wurde die Doppelbrechung gemessen. Die Bestrahlung wurde jeweils nach einer erzielten Doppelbrechungsänderung von 0,0004 unterbrochen, die Einstellung einer stabilen Doppelbrechung nach schwacher Relaxation abgewartet und anschließend weiter bestrahlt. Nach 100 solcher Schritte war eine Doppelbrechung von 0,04 erreicht. Dies demonstriert, daß das Ausmaß der Orientierung des im Ausgangszustand amorphen Körpers von der Bestrahlungsdauer abhängt und somit beliebig einstellbar ist.

5
10

Beispiel 23

Acht wie im Beispiel 13 beschriebene präparierte 15 µm dicke Filme des Polymers 20 wurden mit dem aufgeweiteten ($d = 10 \text{ mm}$), linear polarisierten Lichtstrahl eines Ar⁺-Lasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$) jeweils 300 s lang bestrahlt. Die Laserleistung wurde dabei variiert. Die dabei in den verschiedenen induzierten Doppelbrechungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

15
20
25

$P/\text{mW/cm}^2$	1	2	5	10	20	50	100	200
Δn	0,0002	0,0004	0,0008	0,002	0,006	0,02	0,04	0,06

Dies demonstriert, daß das Ausmaß der Orientierung des im Ausgangszustand amorphen Körpers von der Leistung des Anregungslichtes abhängt und somit beliebig einstellbar ist.

30
35
40

Beispiel 24

Zwei wie im Beispiel 14 beschriebene präparierte 15 µm dicke Filme des Polymers 19 wurden mit dem aufgeweiteten ($d = 10 \text{ mm}$), linear polarisierten Lichtstrahl eines Ar⁺-Lasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$) bis zum Erreichen einer induzierten Doppelbrechung von $Dn = 0,02$ bestrahlt. Die Bestrahlung des ersten Filmes erfolgte bei Raumtemperatur (ca. 45 K unterhalb der Glastemperatur). Zur Induktion der gewünschten Doppelbrechung war eine Bestrahlungsdauer von ca. 350 Sekunden notwendig. Der zweite Film wurde unmittelbar nach dem Beginn der Bestrahlung auf 80°C (ca. 10 K über der Glastemperatur) erwärmt. Die Induktion der gewünschten Doppelbrechung erforderte in diesem Fall nur ca. 70 Sekunden. Noch während der Bestrahlung wurde dieser Film wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, wodurch die Relaxation nach Beenden der Bestrahlung der im Beispiel 20 beschriebenen entsprach. Dies demonstriert, daß die optische Anisotropie bei Temperaturen unterhalb der Glastemperatur oder kurzzeitig oberhalb der Glastemperatur eingeschrieben wird und im Glaszustand eingefroren wird.

45

E) Gezielte Modifizierung der optischen Eigenschaften der Polymerkörper als Voraussetzung für eine Nutzung in der digitalen optischen Datenspeicherung

50
55

Beispiel 25

Ein wie im Beispiel 14 beschriebener präparierter 15 µm dicker Film des Polymers 19 wurde bei Raumtemperatur mit dem linear polarisierten Lichtstrahl eines Ar⁺-Lasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$; $P = 100 \text{ mW/cm}^2$, $d = 1 \text{ mm}$) an zehn verschiedenen Arealen verschiedene lange bestrahlt. Die induzierte Doppelbrechung wurde gemessen. Anschließend wurde der Film über die Glastemperatur erwärmt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann wurde die Bestrahlung unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Die jeweils resultierenden Doppelbrechungen wichen für die gleiche Bestrahlungszeit um maximal 2% des Absolutwertes voneinander ab. Dies demonstriert, daß im Polymeren eine reproduzierbare, definierte Doppelbrechung erzeugt wird, die unter Nutzung von zwei in definierter Lage zueinander und zum Polymerfilm befindlichen Polarisatoren zu einem definierten, auslesbaren Kontrast im Vergleich zum unbestrahlten Polymerfilm führt.

60
65

Beispiel 26

Ein wie im Beispiel 13 beschriebener präparierter 15 µm dicker Film des Polymers 20 wurde bei Raumtemperatur mit dem linear polarisierten Lichtstrahl eines Ar⁺-Lasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$; $P = 100 \text{ mW/cm}^2$, $d = 1 \text{ mm}$) an zehn verschiedenen Arealen mit zehn verschiedenen Richtungen der Polarisationsebene (10°-Schritte von horizontaler bis zu vertikaler Richtung) jeweils 300 Sekunden lang bestrahlt. Der Polymerfilm befand sich zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren. Die Intensität eines senkrecht durch diese Anordnung strahlenden He/Ne-Lasers wurde gemessen. Anschließend wurde der Film über die Glastemperatur erwärmt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann wurde die Bestrahlung unter den gleichen Bedingungen wiederholt. Diese

65

Prozedur wurde zehnmal hintereinander durchgeführt. Die nach den verschiedenen Bestrahlungen an den jeweils gleichen Arealen gemessenen Intensitäten des He/Ne-Laserstrahls wichen um maximal 2% voneinander ab. Dies demonstriert, daß im Polymeren eine reproduzierbare, definierte Doppelbrechung erzeugt wird, die unter Nutzung von zwei in definierter Lage zueinander und zum Polymerfilm befindlichen Polarisatoren zu einem definierten, auslesbaren Kontrast im Vergleich zum unbestrahlten Polymerfilm und zu mit anderen Polarisationsebenen bestrahlten Arealen führt.

Beispiel 27

- 10 Ein wie im Beispiel 14 beschrieben präparierter 15 µm dicker Film des Polymers 19 wurde bei Raumtemperatur mit dem linear polarisierten Lichtstrahl eines Ar⁺-Lasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$; $P = 100 \text{ mW/cm}^2$, $d = 1 \text{ mm}$) an zehnmal unterschiedlich lange bestrahlt. Nach jeder Bestrahlung wurde die Anisotropie der Absorption UV/Vis-spektroskopisch ermittelt, der Polymerfilm über die Glastemperatur erwärmt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann folgte die nächste Bestrahlung. Die zehn Zyklen wurden dreimal wiederholt. Es konnte festgestellt werden, daß die gemessene Absorption bei jeder Polarisationsrichtung des Meßstrahls bei gleicher Bestrahlungsdauer maximal um 2% voneinander abwichen. Die Anisotropie der Absorption wurde mit steigender Bestrahlungsdauer größer. Dieses Anwachsen war in guter Übereinstimmung mit dem Anwachsen der Doppelbrechung bei steigender Bestrahlungszeit (siehe Beispiel 22). Nach den letzten Bestrahlung wurde der Polymerfilm 6 Monate im Dunkeln bei Raumtemperatur gelagert, ohne daß sich die Absorptions-Anisotropie signifikant änderte. Dies demonstriert, daß in den Polymeren ein reproduzierbarer, definierter, kontinuierlich durchstimmbarer, langzeitstabiler Dichroismus der Absorption erzeugt wird.

Beispiel 28

- 25 Ein wie im Beispiel 13 beschrieben präparierter 15 µm dicker Film des Polymers 20 wurde bei Raumtemperatur mit dem linear polarisierten Lichtstrahl eines Ar⁺-Lasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$; $P = 100 \text{ mW/cm}^2$, $d = 10 \text{ mm}$) zehnmal mit unterschiedlicher Polarisationsrichtung 300 Sekunden lang bestrahlt. Die Polarisationsrichtungen waren die gleichen wie die im Beispiel 26. Nach jeder Bestrahlung wurde die Anisotropie der Absorption UV/Vis-spektroskopisch ermittelt, der Polymerfilm über die Glastemperatur erwärmt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann folgte die nächste Bestrahlung. Die zehn Zyklen wurden dreimal wiederholt. Es konnte festgestellt werden, daß die Beträge der gemessenen Anisotropien der Absorption bei allen 40 Bestrahlungen um maximal 2% voneinander abwichen. Die Richtung der Maximalabsorption lag jeweils senkrecht zur Polarisationsrichtung des Anregungslichtes, die der Minimalabsorption parallel dazu. Vor der ersten Bestrahlung und nach dem Erwärmen und anschließenden Abkühlen des Polymerfilms konnte kein Dichroismus nachgewiesen werden. Dies demonstriert, daß in den Polymeren ein reproduzierbarer, definierter Dichroismus der Absorption erzeugt wird, der in Transmission als definierte Anisotropie der Absorption des Polymerfilms ausgelesen wird und der sich von dem für den unbestrahlten Polymerfilm oder den mit anderen Polarisationsrichtungen bestrahlten Arealen unterscheidet.

Beispiel 29

- 40 Ein wie im Beispiel 14 beschrieben präparierter 15 µm dicker Film des Polymers 19 wurde bei Raumtemperatur mit dem linear polarisierten Lichtstrahl eines Ar⁺-Lasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$; $P = 100 \text{ mW/cm}^2$, $d = 10 \text{ mm}$) zehnmal mit unterschiedlicher Polarisationsrichtung 300 Sekunden lang bestrahlt. Nach jeder Bestrahlung wurde die induzierte Doppelbrechung gemessen und der Polymerfilm unter dem Mikroskop orthoskopisch und konoskopisch betrachtet. Anschließend wurde der Film über die Glastemperatur erwärmt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann wurde die Bestrahlung unter den gleichen Bedingungen mit um 10° geänderter Polarisationsrichtung wiederholt. Der Betrag der Doppelbrechung und das mikroskopische Erscheinungsbild des Films war über die gesamte bestrahlte Fläche konstant. Nach den einzelnen Bestrahlungen unterschieden sich die optische Eigenschaft des Polymerfilms nur durch die Richtung der erzeugten optischen Anisotropie entsprechend der gewählten Richtung der Polarisationsebene des Anregungslichtes. Dies demonstriert, daß im gesamten Polymerfilm durch einheitliche Bestrahlungsbedingungen eine einheitliche Orientierung erzeugt werden kann.

Beispiel 30

- 55 100 verschiedene Stellen eines wie in Beispiel 14 beschrieben präparierten Filmes des Polymers 19 wurden mit dem linear polarisierten Lichtstrahl eines Ar⁺-Lasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$, $P = 100 \text{ mW/cm}^2$, $d = 10 \mu\text{m}$) unterschiedlich lange bestrahlt. Es entstanden Pixel mit unterschiedlichen Werten der Doppelbrechung. Die Bestrahlungszeiten wurden so gewählt, daß die Δn -Werte resultierten, die bereits in Beispiel 22 angegeben wurden. Dies demonstriert, daß durch pixelweise Variation der Bestrahlungsdauer ein hinsichtlich der lokalen Vorzugsorientierung der Seitengruppen strukturierter Film erzeugt wird.

Beispiel 31

- 65 Ein Feld von 8 mal 8 Punkten (Durchmesser jeweils 10 µm) auf einem wie in Beispiel 13 beschrieben präparierten Film des Polymers 19 wurde mit dem linear polarisierten Lichtstrahl eines Ar⁺-Lasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$) pixelweise jeweils 300 Sekunden lang bestrahlt. In der ersten Zeile des Feldes wurden die Punkte in der

Reihenfolge der Spalten mit einer Leistung von 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 und 200 mW/cm² bestrahlt. In der zweiten Zeile wurde die Reihenfolge 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 1 mW/cm² gewählt usw., bis schließlich die einzelnen Spalten der achten Zeile in mit 200, 1, 2, 5, 10, 20, 50 und 100 mW/cm² bestrahlt wurden. Es entstand ein Pixel-Muster, wobei die Doppelbrechung der einzelnen Pixel den im Beispiel 23 angegebenen Werten für die dazugehörige Laser-Leistung entsprach. Diese demonstriert, daß durch pixelweise Variation der Bestrahlungsintensität ein hinsichtlich der lokalen Vorzugsorientierung der Seitengruppen strukturierter Film erzeugt wird.

5

Beispiel 32

Durch Bestrahlung von zehn Pixeln eines wie in Beispiel 13 beschrieben präparierten Filmes des Polymers 19 mit Licht ($\lambda = 488 \text{ nm}$, $P = 100 \text{ mW/cm}^2$, $t_{irr} = 300 \text{ s}$) jeweils unterschiedlicher Polarisationsrichtung in Bezug auf die Probe (0° bis 90° in Schritten zu 10°) wurden Pixel mit verschiedener Vorzugsrichtung in der Filmebene erzeugt, welche bei orthoskopischer Betrachtungsweise für Auslöschung und Verstärkung ein unterschiedliches, ihrer Orientierung entsprechendes Verhalten gegenüber der Drehung zwischen den Polarisatoren zeigten. Dies demonstriert, daß durch pixelweise Variation der Polarisationsrichtung des Anregungslichtes ein hinsichtlich der lokalen Vorzugsorientierung der Seitengruppen strukturierter Film erzeugt wird.

10

15

Beispiel 33

Alle in den Beispielen 20 bis 32 durch Bestrahlung erzeugten anisotropen Orientierungsverteilungen konnten durch ein Erwärmern der Polymere über die Glastemperatur und anschließendes Abkühlen (amorphe Polymere) bzw. Erwärmen über den Klärpunkt und schlagartiges Abkühlen unter die Glastemperatur (flüssigkristalline Polymere) beseitigt werden. Nach dieser Behandlung unterschieden sich die Polymerkörper hinsichtlich ihrer spektroskopischen und mikroskopischen Eigenschaften nicht mehr vom Zustand vor der Bestrahlung. Von den im Beispiel 32 erzeugten Pixeln wurde jeder zweite durch Erwärmen mittels Bestrahlung durch einen CO₂-Laser ($\lambda = 1060 \text{ nm}$, $P = 1 \text{ W/cm}^2$, $t_{irr} = 5 \text{ s}$) beseitigt. Das Resultat war ein einheitlich isotroper Film mit den fünf nicht mit dem CO₂-Laser bestrahlten doppelbrechenden Pixeln. Dies demonstriert, daß die Gesamtheit der erzeugten Orientierungen oder einzelne Pixel durch flächiges oder lokales Erwärmen, wobei die benötigte Energie entweder direkt oder mittels einer geeigneten Lichtquelle zugeführt wird, beseitigt werden und somit der Ausgangszustand wiederhergestellt wird.

20

25

30

Beispiel 34

Die nach der in Beispiel 33 beschriebenen Bestrahlung nicht mit dem CO₂-Laser gelöschten Pixel, welche wie im Beispiel 32 beschrieben hergestellt worden waren, wurden mit dem unpolarisierten Lichtstrahl eines Ar⁺-Lasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$, $P = 300 \text{ mW/cm}^2$, $t_{irr} = 300 \text{ s}$) bestrahlt. Nach dieser Bestrahlung zeigten die Pixel bei senkrechter Durchstrahlung keine doppelbrechenden Eigenschaften. Dies demonstriert, daß durch Bestrahlung mit unpolarisiertem aktinischen Licht primär erzeugte Vorzugsrichtungen aufgehoben und der Film entlang der Normalen wieder optisch isotrop wird.

35

40

Beispiel 35

Ein wie in Beispiel 13 beschrieben präparierter 15 µm dicker Film des Polymers 20 wurde bei Raumtemperatur mit dem linear polarisierten Lichtstrahl eines Ar⁺-Lasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$; $P = 100 \text{ mW/cm}^2$, $d = 10 \text{ mm}$) 300 Sekunden lang bestrahlt. Auf diese Weise wurde eine Doppelbrechung von 0,04 induziert. Die im Polymerfilm erzeugte optische Achse lag senkrecht zur Polarisationsebene des Anregungslichtes. Danach wurde die Polarisationsebene des Anregungslichtes um 45° gedreht und wiederum 300 Sekunden bestrahlt. Es wurde eine Doppelbrechung von 0,04 induziert, wobei die erzeugte optische Achse senkrecht zur Polarisationsebene des Anregungslichtes lag, also im Vergleich zum Resultat der ersten Bestrahlung um 45° gedreht wurde. Nun wurde die Polarisationsebene des Anregungslichtes wiederum um 45° im gleichen Richtungssinn gedreht und erneut 300 Sekunden bestrahlt. Das Ergebnis war eine Doppelbrechung von 0,04, wobei die erzeugte optische Achse senkrecht zu der nach der ersten Bestrahlung induzierten lag. Durch dreimaliges Drehen der Polarisationsebene des Anregungslichtes um jeweils 30° gefolgt von einer jeweils 300 Sekunden langen Bestrahlung wurde die optische Achse des Polymerfilms über zwei Zwischenstufen wieder in die Lage nach der ersten Bestrahlung gebracht. Die gleichen Schritte wurden nun bei konstanter Richtung der Polarisationsebene des Anregungslichtes durch Drehen des Polymerfilms um eine Achse parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes wiederholt. Beide Vorgehensweisen führten zu identischen Ergebnissen. Dies demonstriert, daß durch erneute Bestrahlung mit Licht der gleichen Quelle jedoch veränderter Polarisationsebene oder durch Veränderung der Lage des Polymerfilms in Bezug auf die Polarisationsebene des Einschreiblichtes zwischen verschiedenen Vorzugsrichtungen wiederholt geschaltet und somit die optische Anisotropie modifiziert werden kann.

45

50

55

60

Beispiel 36

100 verschiedene Stellen eines wie in Beispiel 14 beschrieben präparierten Filmes des Polymers 20 wurden mit dem linear polarisierten Lichtstrahl eines Ar⁺-Lasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$; $P = 100 \text{ mW/cm}^2$, $d = 10 \mu\text{m}$) unterschiedlich lange bestrahlt. Es entstanden Pixel mit unterschiedlichen Werten der Doppelbrechung. Die Bestrahlungszeiten wurden so gewählt, daß für den 15 µm dicken Film 100 diskrete Werte der Phasenverschiebung für Licht der Wellenlänge 632,8 nm resultierten, die im Bereich zwischen völliger Auslöschung und völliger Transparenz für

65

DE 43 39 862 A1

die Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren lagen. Ein Abtasten des Polymerfilms mit dem Strahl des He/Ne-Lasers ergab für die einzelnen Pixel die Intensitäten $0,02 I_0, 0,02 I_0, 0,03 I_0, \dots, 0,98 I_0, 0,99 I_0, I_0$, wobei I_0 die gemessene Intensität des Lasers nach dem Passieren des amorphen Films zwischen parallelen Polarisatoren ist. Dies demonstriert, daß in einem Pixel bis zu 100 verschiedene auslesbare Graustufen reproduzierbar eingeschrieben werden können.

Beispiel 37

10 Zur pixelweisen Strukturierung wurde ein wie in Beispiel 13 hergestellter Film des Polymers 19 an zehn verschiedenen Punkten mit einem auf $100 \mu\text{m}$ verjüngten Laserstrahl ($\lambda = 488 \text{ nm}; P = 200 \text{ mW/cm}^2$) für eine jeweils konstante Zeit ($t_{irr} = 300 \text{ s}$) belichtet.

Dies führte zu zehn Pixeln mit identischen Werten der Doppelbrechung, die bei orthoskopischer und konoskopischer Betrachtung ein gleichartiges Verhalten bei der Drehung zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigten.

15 F) Speicherung bildhafter Informationen

Beispiel 38

20 Eine bildhafte Informationsspeicherung mittels einer Testmaske erfolgte in einem wie in Beispiel 13 beschriebenen hergestellten Film des Polymers 1 und in einem wie in Beispiel 16 beschrieben hergestellten Film des Polymers 20.

Die Testmaske (Linienpaarmuster) wurde hierzu auf dem Polymerpräparat fixiert, so daß es homogen auflag (Kontaktübertragung).

25 Die Speicherung der in der Maske enthaltenen bildhaften Informationen erfolgte durch Bestrahlung mit linear polarisiertem aktinischem Licht eines Ar⁺-Ionenlasers ($\lambda = 488 \text{ nm}; P = 100 \text{ mW/cm}^2$), dessen Strahl zur bildhaften Orientierung derart aufgeweitet wurde, daß die Musterfläche homogen ausgestrahlt wurde.

Die Bestrahlungszeit betrug 3 Minuten, die Filmtemperatur lag 10 K unterhalb des jeweiligen Glasübergangs.

Nach der Bestrahlung wurde die in den Film eingeschriebene Information unter dem Polarisationsmikroskop betrachtet. Eine Auflösung von $2 \mu\text{m}$ war problemlos möglich.

30 Beispiel 39

Eine bildhafte Informationsspeicherung erfolgte wie in Beispiel 38 mit dem Unterschied, daß an Stelle der Testmaske ein Photonegativ verwendet wurde.

35 Die eingeschriebenen Bilder wurden zwischen gekreuzten Polarisatoren als Negativ (analog der Vorlage) und zwischen parallelen Polarisatoren als Positiv sichtbar. Entsprechend der Vorlage weist die eingeschriebene Information eine kontinuierliche Grauskala auf. Das zeigt, daß je nach einwirkender Strahlungsdosis jeder beliebige Wert der Doppelbrechung zwischen 0 und Δn_{\max} einstellbar ist. Die eingeschriebenen Bilder sind seit über einem Jahr stabil.

40 G) Herstellung anisotroper optischer Komponenten

Beispiel 40

45 Zur Erzeugung von passiven anisotropen optischen Komponenten wurde ein Präparat des Polymers 20 verwendet, das wie unter 14 beschrieben präpariert wurde (Schichtdicke $10 \mu\text{m}$).

Bestrahlt wurde mit dem linear polarisierten aufgeweiteten Strahl eines Ar⁺-Ionenlasers ($P = 100 \text{ mW/cm}^2$) und zwar so lange, bis die durch die lichtinduzierte Orientierung des amorphen Films erzeugte Doppelbrechung bei 633 nm eine Phasenverschiebung von $\lambda/4$ oder $\lambda/2$ bewirkt.

50 So konnte die Lage der Polarisationsebene des linear polarisierten nichtaktinischen Lichtes um 90° gedreht werden ($\lambda/2$) bzw. aus linear polarisiertem Licht circular polarisiertes erzeugt werden ($\lambda/4$). Diese Ergebnisse wurden durch Intensitätsmessungen am Analysator überprüft.

55 H) Meßprinzipien

Beispiel 41

Die in den Ausführungsbeispielen 20 bis 26, 29 bis 31, 35 und 38 erzeugten Anisotropien der Polymerfilme wurden während der Bestrahlung durch Messung der Phasenverschiebung detektiert, die der Strahl eines He/Ne-Lasers ($P = 1 \text{ mW/cm}^2, \lambda = 633 \text{ nm}$, Strahlendurchmesser $d = 0,5 \text{ mm}$) bei senkrechter Transmission durch den Film erleidet. Die Polarisationsebene des Meßlichts bildete die Winkelhalbierende zwischen den beiden Hauptachsen der erzeugten Anisotropie.

60 Die Messung der Intensität des Meßstrahls erfolgte nach dem Passieren eines Analysators für jeweils vier Polarenstellungen (0° und 90° sowie $+/-45^\circ$). Aus den gemessenen Intensitäten wurden aus Lichtstreuung resultierende Intensitätsverluste eliminiert und die Phasenverschiebung und die Doppelbrechung mit Hilfe der Fresnell'schen Gleichung berechnet.

Beispiel 42

Die nach den Ausführungsbeispielen 38 und 39 in den Polymerfilmen gespeicherten bildhaften Informationen (Testmaske, Photonegativ) wurden mit nichttaktinischem linear polarisierten Licht eines aufgeweiteten He/Ne-Lasers ($\lambda = 633 \text{ nm}$, $P = 10^{-3} \text{ mW/cm}^2$) nach dem Passieren eines Analysators flächig auf einen Schirm abgebildet.

Je nach der Stellung der Polaren zueinander (0° oder 90°) ließ sich das Positiv- oder Negativbild der Maske bzw. des Photos erzeugen.

I) Zyklische Reversibilität

10

Beispiel 43

In einem entsprechend Beispiel 13 hergestellten und nach Beispiel 29 flächig orientierten Film des Polymers 10 wurde durch Bestrahlung mit einem Argon-Ionen-Laser ($\lambda = 488 \text{ nm}$, $P = 200 \text{ mW/cm}^2$, $t = 90 \text{ s}$) mit jeweils 90° gedrehter Polarisationsebene die Brechungsindexanisotropie bezogen auf ein feststehendes Koordinationssystem zyklisch zwischen $-0,01$ und $+0,01$ geschaltet. Der zeitliche Verlauf der Phasenverschiebung und die Maximal- bzw. Minimalwerte der Transmission des He/Ne-Lasers durch die Anordnung Polarisator-Film-Analysator war über 150 Zyklen mit einer Abweichung unter 5% reproduzierbar.

Die Bestrahlung wurde in einem weiteren Experiment während eines Zyklus an einer Stelle unterbrochen, an der der Film keine Doppelrechnung zeigte. Dies ist gleichbedeutend mit einer photonischen Löschung der gespeicherten Information.

Wurde die Bestrahlung nach einer solchen Unterbrechung mit einer um 90° gedrehten Polarisationsebene des aktinischen Lichtes wieder aufgenommen, konnte die Doppelbrechung wieder erreicht werden, die der Film vor der vorhergehenden Bestrahlung zeigte ($0,01$ bzw. $-0,01$).

Dies beweist eine hohe zyklische Reversibilität der beanspruchten Systeme und zeigt die Möglichkeit zur Realisierung reversibler optischer Datenspeicher und optisch schaltbarer anisotroper optischer Komponenten auf der Grundlage dieser Systeme.

K) Andere aktinische Lichtquellen

30

Beispiel 44

Ein flächiges Orientieren der amorphen Polymerfilme entsprechend Beispiel 29 wurde auch durch Bestrahlung mit dem linear polarisierten Licht einer Quecksilberlampe ($\lambda = 365 \text{ nm}$) realisiert.

35

Beispiel 45

Ein pixelweises Orientieren der amorphen Polymerfilme entsprechend Beispiel 33 und ein zyklisches Schalten der Pixel zwischen verschiedenen Orientierungszuständen entsprechend Beispiel 43 wurde durch Bestrahlung im Polarisationsmikroskop (100 W Halogenlampe als aktinische Strahlungsquelle) unter Verwendung eines Steilkantenfilters für den UV-Anteil realisiert.

40

L) Lichtsensitivität der Polymere

45

Beispiel 46

Zur Einschätzung der Sensitivität der Polymere wurden ein nach Beispiel 14 präparierter Film der Polymere 10 und 11 und ein nach Beispiel 13 präparierter Film des Polymers 12 solange mit dem linear polarisierten Licht eines Ar⁺-Ionen-Lasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$; $P = 250 \text{ mW/cm}^2$) bestrahlt, bis das Licht des He/Ne-Lasers eine Phasenverschiebung von $\Delta\phi = \pi t/6$ erlitt. Die dazu notwendigen Zeiten wurden gemessen und sind in der folgenden Tabelle mit den daraus resultierenden Energiedosen zusammengestellt.

50

Polymer	10	11	12
$t(\pi/6)/\text{s}$	10,5	5,3	2,3
$E = t P/\text{Jcm}^{-2}$	2,6	1,3	0,6

55

60

Beispiel 47

65

Zur weiteren Beurteilung der Sensitivität der Polymere wurde ein Verfahren benutzt, welches zu Daten führt, die zur Charakterisierung der Sensitivität von üblichen photographischen Filmen herangezogen werden. Dieses Verfahren berücksichtigt die spezifischen Effekte, die der photographischen Nutzbarkeit der beanspruchten

Polymere zugrund liegen und unterscheidet sich somit von dem für herkömmliche Filme benutzten.

Dazu wurden die in Beispiel 46 untersuchten Polymerfilme unter den dort beschriebenen Bedingungen bis zu einer Phasenverschiebung von $\pi/2$ bestrahlt. Die Transmission des He/Ne-Lasers durch das System Polarisator-Polymerfilm-Analysator (Polarisator und Analysator gekreuzt; Polarisationsrichtung des Einschreib-Lichtes ist die Winkelhalbierende) wurde gemessen und ihr dekadischer Logarithmus ($\log(I/I_0)$) gegen den dekadischen Logarithmus der Energiedosis ($\log E$) aufgetragen. Vor der Bestrahlung betrug $\log(I/I_0)_{E=0} = -2$. Dieser Wert wird bei der Beurteilung fotografischer Filme als Grauschleier bezeichnet. Den gleichen Wert ergab auch eine Messung der Intensität ohne einen zwischen den Polarisationsfolien befindlichen Polymerfilm. Er wird somit durch die Qualität (Polarisationsgrad) dieser Folien bestimmt.

10 Im Verlauf der Bestrahlung stieg $\log(I/I_0)$ nahezu linear auf 0 an. Es wurde nun die Energie bestimmt, die nötig war, um eine über dem Rauschen liegende Veränderung von $\log(I/I_0)$ zu erzeugen. Definitionsgemäß ist dies eine Veränderung von $\{\log(I/I_0)\}_{E=0} = \{\log(I/I_0)\}_{E=0} + 0,1$. Diese Energiedosis H^* wird bei der sensitometrischen Prüfung fotografischer Filme zur Berechnung der Sensitivität $S = 1/H^*$ benutzt. In der folgenden Tabelle sind für die drei untersuchten Polymere die Werte von H^* und S zusammengestellt.

15

20

Polymer	10	11	12
$H^*[\text{Jcm}^{-2}]$	0,59	0,40	0,19
$S[\text{cm}^2\text{J}^{-1}]$	1,7	2,5	5,2

Patentansprüche

25

1. Flächenhafte Gebilde aus einem Polymer mit einer Hauptkette und von der Hauptkette abzweigenden Seitengruppen (Seitengruppenpolymer) das folgende Strukturmerkmale (1) bis (3) aufweist:

(1) das Seitengruppenpolymer enthält wenigstens eine photoinduzierbar konfigurationsveränderliche Seitengruppe;

30

(2) das Seitengruppenpolymer enthält wenigstens eine von (1) verschiedene permanent formanisotrope Seitengruppe mit hoher Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit;

(3) das Seitengruppenpolymer enthält zwischen Hauptkette und den Seitengruppen (1) und (2) flexible Abstandsguppen;

35

dadurch gekennzeichnet, daß das flächenhafte Gebilde im Glaszustand der Seitengruppenpolymeren vor Bestrahlung optisch isotrop, transparent, nicht streuend und amorph und nach Bestrahlung transparent und durch eine im Glaszustand reversible lichtinduzierte Ausrichtung der Seitengruppen (1) und (2) langzeitstabil doppelbrechend und dichroitisch ist.

2. Flächenhaftes Gebilde gemäß Anspruch 1, das wenigstens ein weiteres Strukturmerkmal (4), ausgewählt aus den Gruppen (a) bis (g) aufweist:

40

(a) es werden wenigstens zwei Arten von Abstandsguppen (3) unterschiedlicher Länge eingebaut;

(b) wenigstens ein Teil der Abstandsguppen (3) weist Heteroatome auf;

(c) wenigstens ein Teil der Abstandsguppen (3) weist Verzweigungen auf;

(d) wenigstens ein Teil der Seitengruppen (1) oder (2) weist Verzweigungen auf;

(e) wenigstens ein Teil der Seitengruppen (1) oder (2) endet in verzweigten Endgruppen.

45

(f) wenigstens ein Teil der Monomerbausteine des Seitengruppenpolymers bildet keine flüssig-kristallinen Phasen aus;

(g) das Seitengruppenpolymer enthält eine weitere Seitengruppe (5), die keine permanente Formanisotropie aufweist.

50

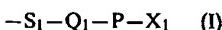
3. Flächenhaftes Gebilde aus einem Seitengruppenpolymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hauptkette des Seitengruppenpolymers von Monomeren, die die Seitengruppe (1) über Abstandsguppen (3) tragen, von Monomeren, die die Seitengruppe (2) über Abstandsguppen (3) tragen und gegebenenfalls weiteren Monomeren gebildet wird.

55

4. Flächenhaftes Gebilde aus einem Seitengruppenpolymer gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Monomere, die die Seitengruppe (1) aufweisen, 10 bis 80 Mol-%, der Anteil der Monomere, die die Seitengruppe (2) aufweisen, 20 bis 90 Mol-% und der Anteil der weiteren Monomere 0 bis 50 Mol-% betragen.

60

5. Flächenhaftes Gebilde aus einem Seitengruppenpolymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hauptkette ein Poly-(meth)acrylat, ein Polysiloxan, ein Poly- α -Oxiran, ein Polyether, ein Polyamid, ein Polyurethan, ein Polyester oder ein Polycarbonat ist, die Seitengruppe (1) einschließlich der flexiblen Abstandsguppe (3) der Formel (I) und die Seitengruppe (2) einschließlich der flexiblen Abstandsgruppe (3) der Formel (II) entsprechen:



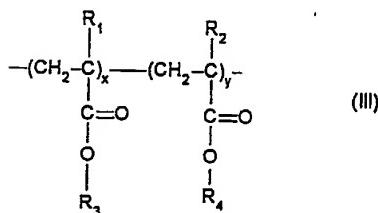
65



worin

S_1, S_2 eine abstandshaltende Gruppe,

- Q₁, Q₂ —O—, —CO—O—, —O—CO—, —CO—NR₁—, —NR₁—CO— oder —NR₁—,
 P eine photoinduzierbar konfigurationsveränderliche Gruppe,
 M eine von P verschiedene, permanent formanisotrope Gruppe,
 X₁, X₂ ein endständiger Substituent und
 R₁ Wasserstoff oder C₁—C₄-Alkyl bedeuten.
6. Flächenhaftes Gebilde aus einem Seitengruppenpolymer gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß
 S, S₂ eine gegebenenfalls durch —O—, —NH— oder —Si(R₅)₂— unterbrochene Gruppe —(CH₂)_n—, 5
 n 2 bis 14,
 P —Ar(N=N-Ar)_m—, —ArN=CR₂—Ar—, —Ar—CR₂=N—Ar—, —Ar—CR₂=CR₃—COOR₄—, 10
 —Ar—(CH=CH—Ar)_m, —ArCR₂=CR₃—Ar, —Ar—CR₂=CR₃—COR₄ oder —Ar—CR₂=CR₃—Cyclohexyl,
 R₂, R₃, R₄ H, C₁—C₄-Alkyl, CN, OR₂, COOR₄, Halogen, NO₂ oder N(R₅),
 R₅ H oder C₁—C₄-Alkyl,
 Ar ein gegebenenfalls substituiertes aromatisches Ringsystem mit 5 oder 6 Ringgliedern, 15
 m 1 oder 2,
 M ein Derivat des Cholesterols oder des Cholestans oder eine der Gruppen —Ar—Ar—, —Ar—Y—Ar—, 20
 Ar—Y—Alk—, —Alk—Y—Ar—, —Alk—Ar— oder —Ar—Alk—,
 Y —CO—O—, —OCO—, —CONH—, —NHCO—, —N=CH—, —CH=N—, —N—NO—, —C(R₅)₂—, —C(R₅)₂—C(R₅)₂—, —O— oder —NR₁—,
 Alk eine geradkettige, verzweigte oder cyclische, gegebenenfalls substituierte, gegebenenfalls olefinisch ungesättigte aliphatische Gruppe mit 1 bis 14 C-Atomen,
 X₁, X₂ Wasserstoff, CN, Alk, Y—Alk, Aryl, Y—Ar, —N(Alk)₂, Halogen oder NO₂ bedeuten.
7. Flächenhaftes Gebilde aus einem Seitengruppenpolymer gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Hauptkette ein Poly(meth)acrylat ist, 25
 P —Ar—(N=N—Ar)_m—, —Ar—CR₂=CR₃—Ar— oder —Ar—CR₂=CR₃—COOR₄,
 M einen Rest des Biphenyls, eines Benzoesäureanilids oder eines Benzoesäurephenylesters,
 X₁, X₂ H, CN, C₁—C₈-Alkyl, C₁—C₅-Alkoxy, C₅—C₇-Cycloalkoxy, Phenyl, Phenoxy, C₁—C₄-Di-alkylamino oder Nitro bedeuten.
8. Flächenhaftes Gebilde aus einem Seitengruppenpolymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Seitengruppenpolymer eine Glastemperatur Tg von $\geq 40^\circ\text{C}$ hat. 30
9. Flächenhaftes Gebilde aus einem Seitengruppenpolymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den Seitengruppen (1) und (2) schwache Wechselwirkungskräfte auftreten, die ausreichen, daß die photoinduzierte Konfigurationsänderung der Seitengruppe 1 eine gleichgerichtete Umorientierung der Seitengruppe 2 bewirkt.
10. Flächenhaftes Gebilde nach Anspruch 9, wobei die photoinduzierte Konfigurationsänderung der Seitengruppe 1 und die gleichgerichtete Umorientierung der Seitengruppe 2 eine Doppelbrechungsänderung von $\Delta n = 0,01$ bis 0,2 bewirken.
11. Flächenhaftes Gebilde nach Anspruch 1, hergestellt durch Vergießen einer isotropen Schmelze eines Seitengruppenpolymers gemäß Anspruch 1 und Abkühlen mit einer Geschwindigkeit von $> 100 \text{ K/min}$.
12. Verfahren zur Generierung und Modifizierung von Ordnungszuständen und zur Modulation der optischen Eigenschaften der flächenhaften Gebilde nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Licht auf die flächenhaften Gebilde einwirkt.
13. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Licht je nach der zu erzielenden Wirkung linear oder circular polarisiertes oder unpolarisiertes Licht in einem Wellenlängenbereich, in dem die Seitengruppe (1) absorbiert, ist.
14. Seitengruppenpolymere der Formel



worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander H oder CH₃,

5

10

15

20

25

30

35

40

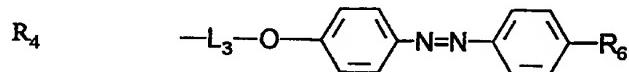
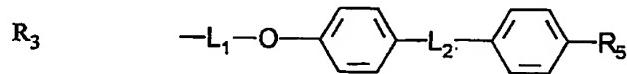
45

50

55

60

65



10 L_1 und L_3 unabhängig voneinander eine gegebenenfalls durch 1 bis 3 O-Atome unterbrochene Alkylengruppe mit 2 bis 14 C-Atomen
 15 L_2 eine direkte Bindung, $-CO-NH-$, $-NH-CO-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-$
 R_5 und R_6 unabhängig voneinander einen Substituenten, insbesondere H, CN, C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy, Di- C_1-C_4 -alkylamino, Halogen oder Nitro und
 x und y 0,1 bis 0,9 bedeuten,
 wobei $x + y = 1$ und
 die Monomerbausteine im Seitengruppenpolymer statistisch verteilt sind.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65